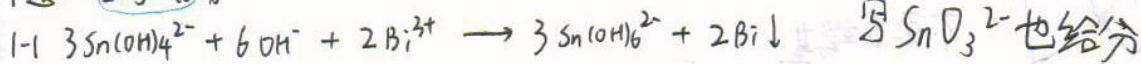
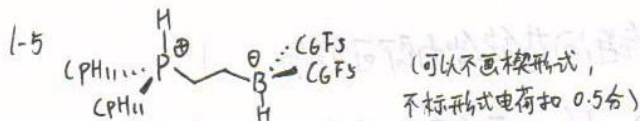
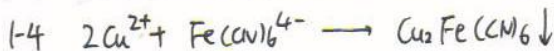
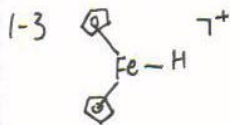
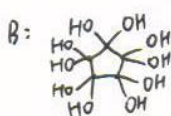
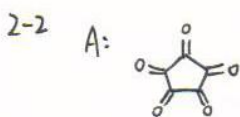
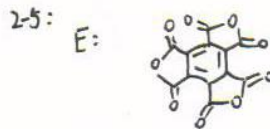
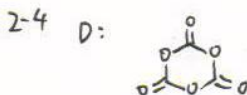
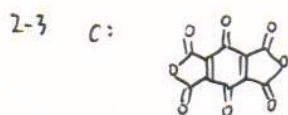


第1题:  $2 \times 5 = 10$  分→ 写  $\text{BiO}_3^-$  扣1分

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



2分

A-E 共5个结构  
 $5 \times 1 = 5$  分

2-6 D, E

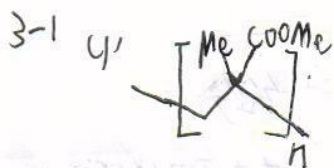
1分 是否写 D 不影响得分

本问 D 答案仅用于吐槽国决中  $\alpha$ -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

克酮同酸—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  $\text{KBPh}_4$  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 1x2=2分

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

由于不含Cl, 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

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

模仿3)的国初中第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  $M_{\text{余}} = 354.8 \text{ g/mol}$ , 算出来  $M(\text{X}) = 59.15 \text{ g/mol}$ , 为Co

亦得满分

写Ni不得分

4-3 配位数 个数

(3分) ① 2 6 1x3=3分

② 3 9

③ 6 1

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, 不离谱即可左式为反应1, 右式为反应2

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

$\Delta_r S_m^\ominus = 53.29 + 74.49 - 87.11 = 40.67 \text{ (J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\text{)}$

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

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

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

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

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  $p(\text{I}_2) \gg p(\text{PCl}_5)$ , 可假设  $\text{PCl}_5$  几乎完全转化

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

$P_0/\text{bar}$  1 20

$P_e/\text{bar}$   $1-x$   $20-x$   $2x$

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

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:  $\text{PCl}_5 \rightleftharpoons \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$

$P_e/\text{bar}$   $y$   $1-y$   $0.0328$

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

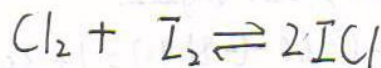
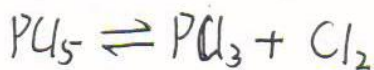
解得,  $y = 6.00 \times 10^{-3} \text{ (bar)}$

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

$\therefore p(\text{PCl}_5)$  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:



$P_0/\text{bar}$

1

20

$P_e/\text{bar}$

$1-x$

$x$

$x-y$

$x-y$

$20-y$

$2y$

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

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

可得两个方程: ①  $(x-y)x - 5.432(1-x) = 0$

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

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

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

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

与近似计算基本一致, 也说明近似合理

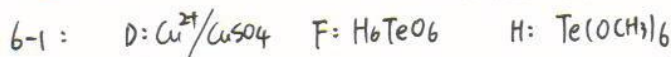
方法三, 由于本题情况过于简单,  $y$  与  $x$  的关系并非难以表达, 可由反应1求出  $y$  与  $x$  的关系, 再代入反应2中解一元方程, 具体操作不再示例, 但结果正确, 过程清晰仍得满分, 这一方法的可行源于题目所给反应过于简单的失误, 但本题本身即设定为低难度题, 故无妨

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134

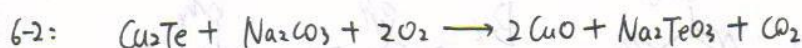
精确  $x=0.9938$   
 $y=0.9601$

第6题: 共7分



3x1=3分

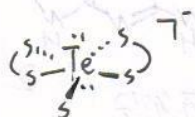
偏简单的元素推断,



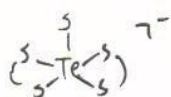
2分

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

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

ZYK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

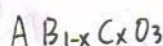
第7题: 共14分

参见 Wikipedia “钇钼锰蓝” 条目

7-1 立方晶系

1分

(2分)



1分

较复杂的晶体型, 对结构化学概念、元素化学、识图能力均有一定要求

7-2

(4分)

A: 八面体

1分

B, C: 三角双锥

1分

视(X) ← 主要是要看出三角双锥配位

共顶点

1分

共棱

1分

看成八面体配位的同学在找密置层的时候发现这其实与八面体配位是矛盾的, 也算是一种对配位方式的提示

7-3

(3分)

2种

1分

3, 4

0.5x2=1分

ABACBCABACBC..... 1分

7-4

(2分)

简单立方

1分

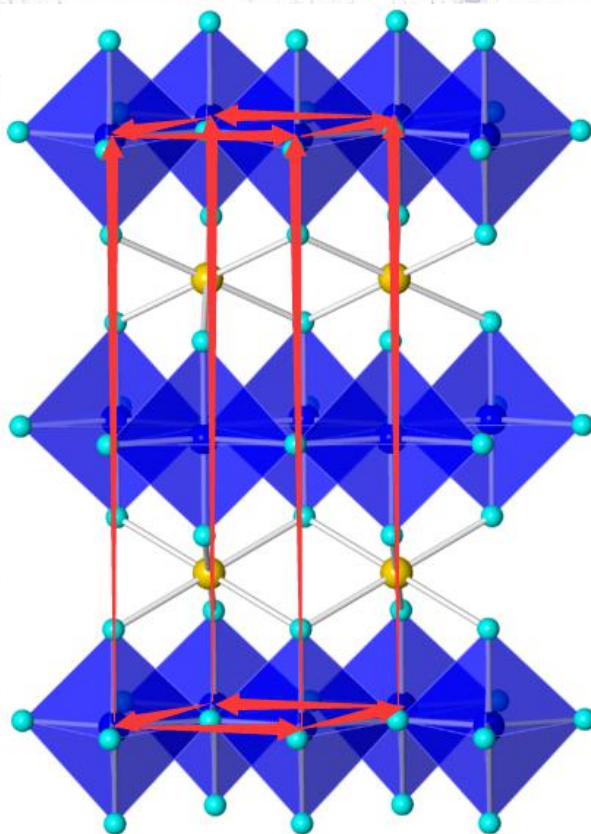
7-5 (3分)

A: Y

B: Zn

C: Mn

3x1=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:

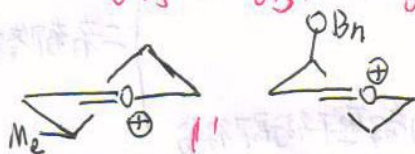


对于在势能图中出现了两次的构象, 仅正确标注一次即可得分; 若在同一势能高度处出现两个不同答案, 则两个答案均不得分

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

8-2.

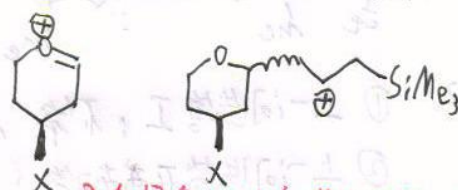
5.5



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

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 $\delta^-$  在直立键上时距碳氧键更近, 保极作用更强



2个写全得1', 若未写第一个中间体, 但机理中有

(围绕位阻解释即可)

(围绕保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

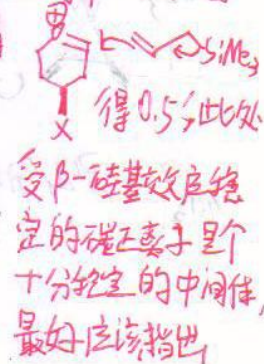
关题目本意: 并不要求应试者有对各种特殊构象的变态积累,

仅要求对环己烷的各构象势能垒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点, 可作为重视基础的一个提醒

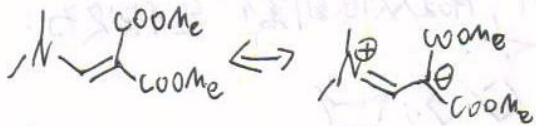




九.(11分) 关于电子效应的问题, 要求仔细分析题干信息

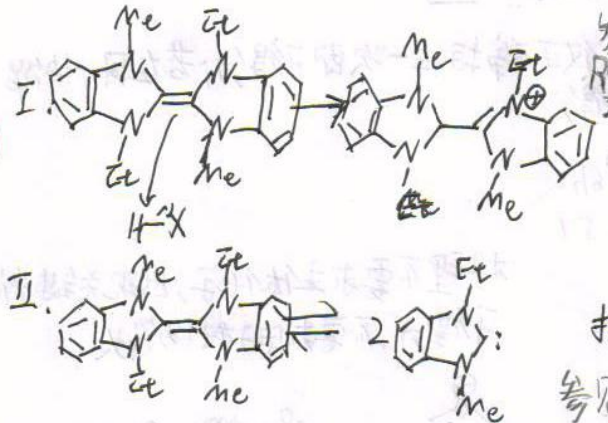
9-1

①  
0.5'



或文字描述指出推拉效应下倾向电荷分离, 原有 $\pi$ 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

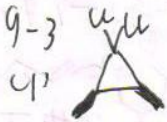
指出拉查卡宾的解聚平衡即得分

参见 Wikipedia "Wanzlick平衡" 及 "Carbene" 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)



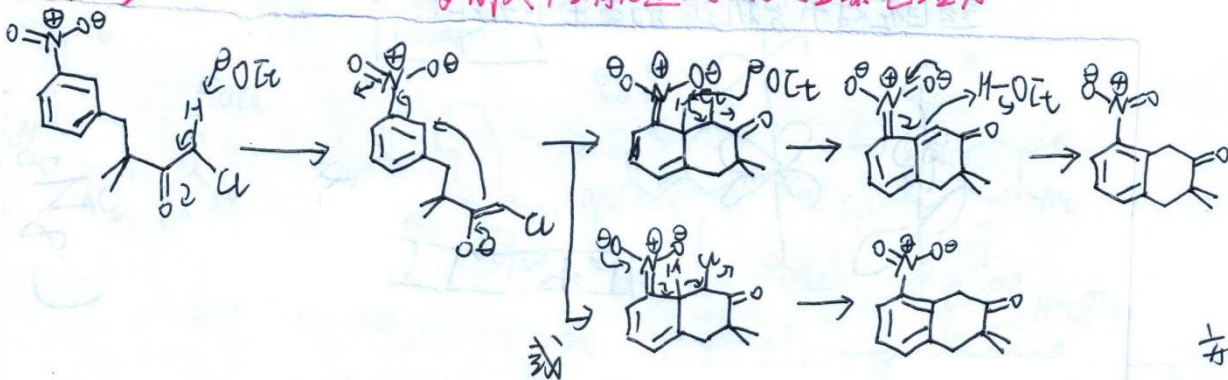
1'

:CCl<sub>2</sub>: 答出卡宾力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' 写出分步进攻机理即得分

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' 不要求电子转移箭头, 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

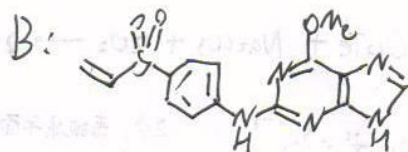
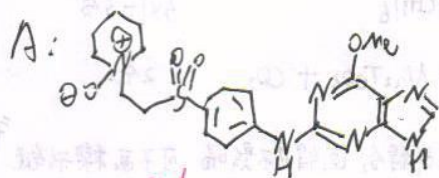
写卡宾机理 不得分

写分子内 S<sub>N</sub>2 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, 部分结构特征难以发觉  
考验耐心与细心, 也要求一定的逆向思维

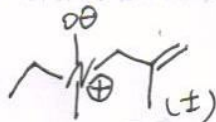
10-1



其他的共振式亦可, 但其他结构不得分

(0.2)

C:



答出后续的重排不断使平衡正向移动即得分

过渡态:

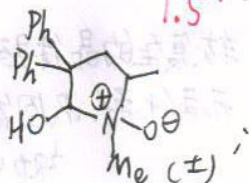


0.5'

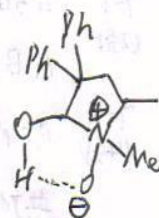
2'

10-3

D:



解释: 答出分子内氢键即可得分



1'

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  $3000\text{cm}^{-1}$  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