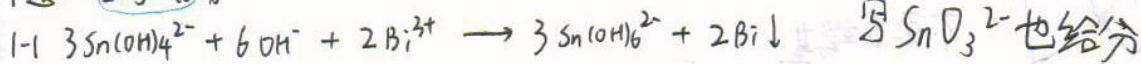
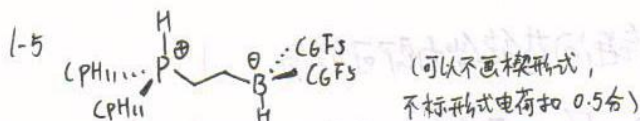
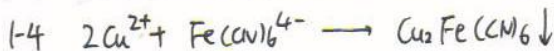
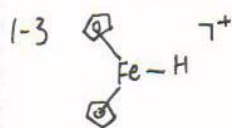
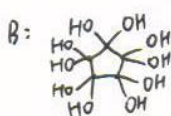
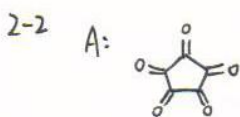
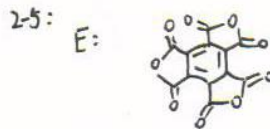
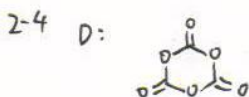
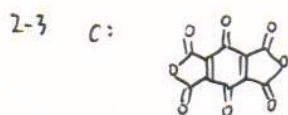


第1题:  $2 \times 5 = 10$  分→ 写  $\text{BiO}_3^-$  扣1分

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

A-E 共5个结构  
 $5 \times 1 = 5$  分

2-6 D, E 1分

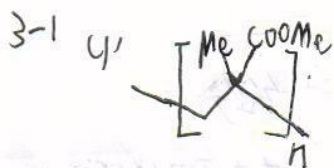
是否写 D 不影响得分

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  $\text{NaSb(OH)}_6$  1分  
 (3分)  $n(\text{NaSb(OH)}_6) = 0.02031 \text{ mol}$  0.5分  
 $n(\text{O}) = 0.01016 \text{ mol}$  0.5分  
 $M(\text{O}) = 831.79/\text{mol}$  1分, 在 831-833 内给分

4-2 C数为16, O数为15  $1 \times 2 = 2$ 分  
 (5分)  $M_{\text{余}} = 353.6 \text{ g/mol}$  0.5分  
 若不含Cl, 仅剩X元素  $\rightarrow 1$ 分  
 $M(\text{X}) = \frac{353.6}{N(\text{X})}$  当  $N(\text{X}) = 6$  时,  $M(\text{X}) = 58.93 \text{ g/mol}$ , 为Co  $\rightarrow 0.5$ 分  
 故化学式为  $\text{Na}_2[\text{Co}_6(\text{CO})_{15}] / \text{Na}_2\text{Co}_6\text{Cl}_{16}\text{O}_{15}$  1分

4-3 各位数 个数  
 (3分) ① 2 6  $1 \times 3 = 3$ 分  
 ② 3 9 需两位数字与个数均正确  
 ③ 6 1

允许误差在-0.2%到+0.6%之间 (58.82-59.28)

做不来别骂我

骂回扣!

这句话显然不是ZQK写的,ZQK认为大家对题目有意见很正常,该说就说,没有必要被一些言语所绑架。

ZQK坚决反对一切推卸命题责任的行为。欢迎大家对任何题目内容进行客观评价!

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  $\Delta_r H_m^\ominus = -68.60 - (-81.9) = 13.30 \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$

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

4-1  $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus = 13.30 - 500 \times 40.67 \times 10^{-3} = -7.035 \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$  修约亦可

由  $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K_1$ ,  $-7.035 \times 10^3 = -8.314 \times 500 \times \ln K_1$

解得,  $K_1 = 5.432$  (三位有效数字亦可,为减少修约误差,可多留一位)  
 $= 5.43$  ( $\ln$ 取有效数字不严格要求)

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

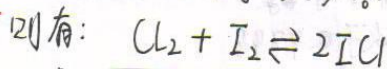
$\Delta_r S_m^\ominus = 2 \times 59.10 - 62.88 - 53.29 = 2.03 \text{ (J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\text{)}$

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

由  $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K_2$ ,  $-7.438 \times 10^3 = -8.314 \times 500 \times \ln K_2$   
 解得,  $K_2 = 5.985 = 5.99$

5-2 方法一、

5-1 近似计算: 初始时刻  $p_0(\text{I}_2) \gg p_0(\text{PCl}_5)$ , 可假设  $\text{PCl}_5$  几乎完全转化



$P_0/\text{bar}$  1 20

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

$K_2^\ominus = \frac{P(\text{ICI})^2}{P(\text{I}_2)P(\text{Cl}_2)} = \frac{(2x)^2}{(20-x)(1-x)} = 5.985$

解得,  $x = 0.9672 = 0.967$ , 故  $P(\text{ICI}) = 2 \times 0.9672 = 1.934 \text{ (bar)}$   
 $P(\text{Cl}_2) = 1 - 0.9672 = 0.0328 = 0.033 \text{ (bar)}$



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

$K_1^\ominus = \frac{P(\text{Cl}_2)P(\text{PCl}_3)}{P(\text{PCl}_5)} = \frac{0.0328(1-y)}{y} = 5.432$

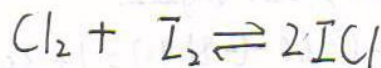
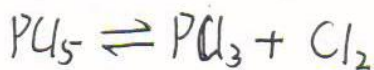
解得,  $y = 6.00 \times 10^{-3} \text{ (bar)}$

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

$\therefore P(\text{PCl}_5)$  极小, 故可认为原假设合理  $\leftarrow$  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:

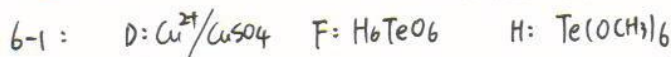
精确  $x = 0.9938$   
 $y = 0.9601$

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

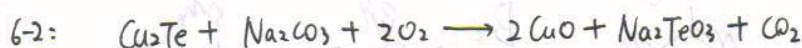
若将  $P(\text{Cl}_2)$  近似为 0 或将两个反应合并为一个计算而忽略  $P(\text{Cl}_2)$ , 扣 2 分以上

全卷最送分题目, 数据参见兰代手册中文译本 13 页

第6题: 共7分

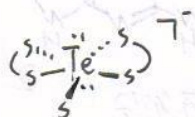


3x1=3分

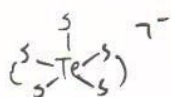


2分

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  
“约为50%”两个信息,  
即可推出X为Cu, Y为Te  
Z以K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

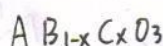
第7题: 共14分

参见 Wikipedia “钇钼锰蓝” 条目

7-1 立方晶系

1分

(2分)



1分

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

0.5x2=1分

ABACBCABACBC..... 1分

7-4

(2分)

简单立方

1分

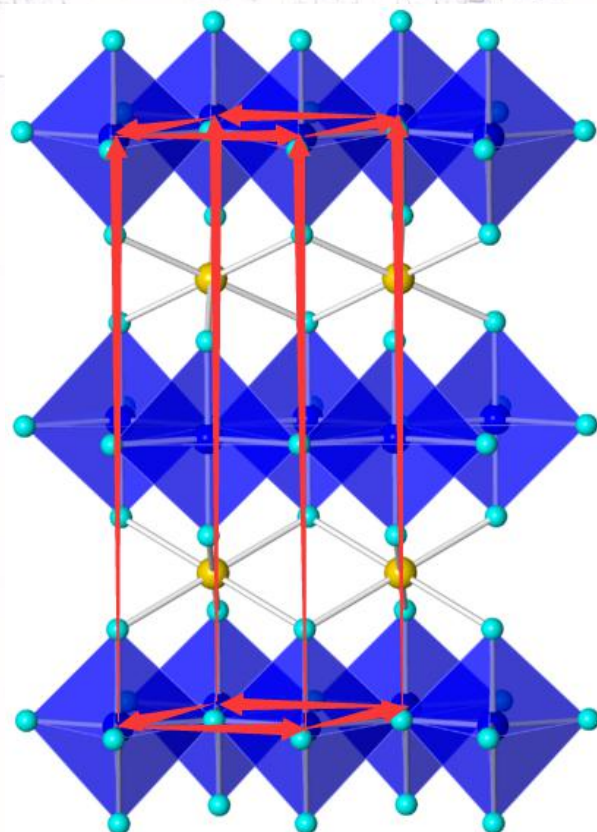
7-5 (3分)

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) 势能图: 参见《基有》第四版上册P81, 从左到右的极值处依次为:

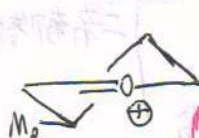


对于在势能图中出现了两次的构象, 仅正确标注一次即可得分; 若在同一势能高度处出现两个不同答案, 则两个答案均不得分

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

8-2.

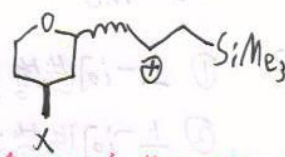
5.5'



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, 偶极作用更强



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

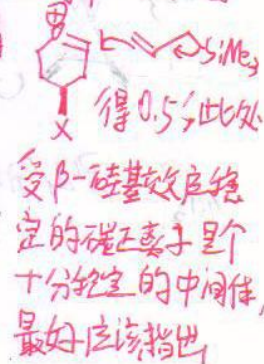
关题目本意: 并不要求应试者有对各种特殊构象的变态积累,

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, 可作为重视基础的一个提醒



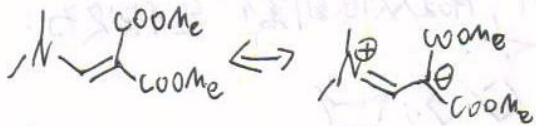
得0.5, 此处受 $\beta$ -硅基效应稳定的碳正离子是个十分稳定的中间体, 最好应该指出



九.(11分) 关于电子效应的问题, 要求仔细分析题干信息

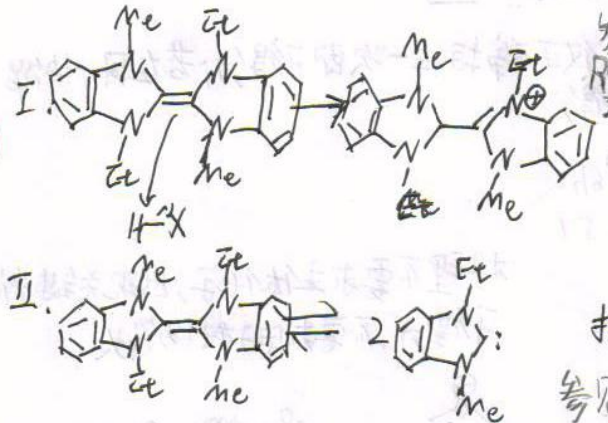
9-1

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

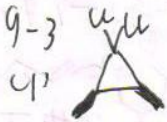
指出拉宾卡宾的解聚平衡即得分

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)



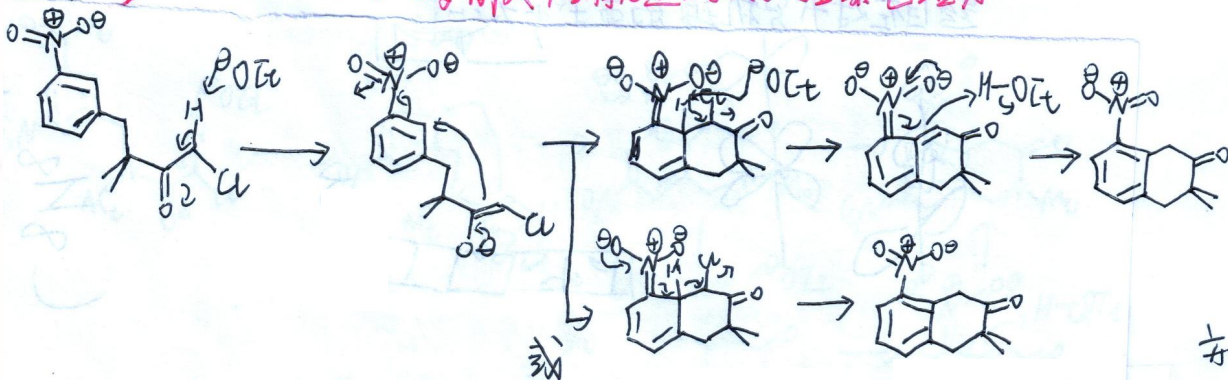
1'

: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

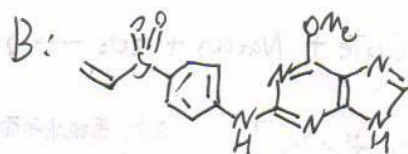
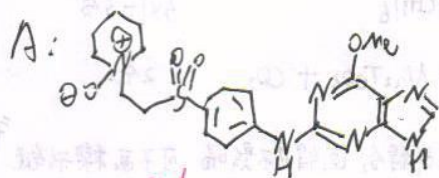
写卡宾机理 不得分

写分子内 S<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

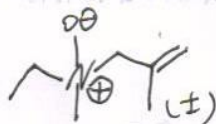
10-1



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:

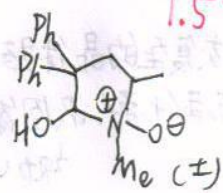


0.5'

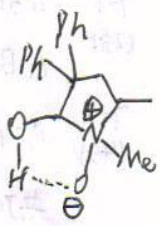
2'

10-3

D:



解释: 答出分子内氢键即可得分



答超共轭等其他合理因素可酌情给分

若不标出, 每个扣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