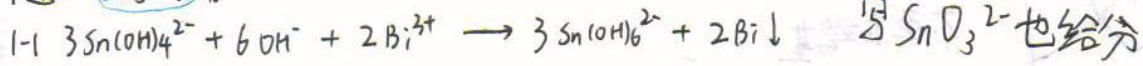
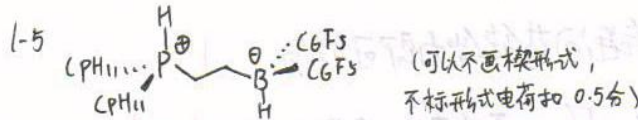
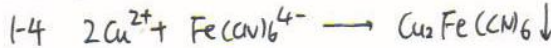
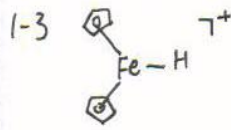
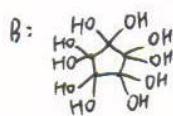
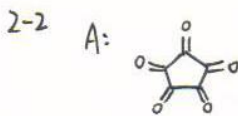
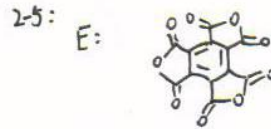
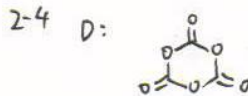
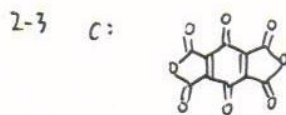


第1题: $2 \times 5 = 10$ 分→ 写 BiO_3^- 扣1分

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



2分

A-E 共5个结构
 $5 \times 1 = 5$ 分

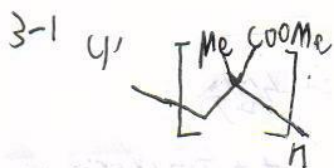
2-6 D, E

1分, 每个0.5分, 有错误选项不得分

基本的结构
推理能力

克酮同酸—2019年初
赛提及, 为考纲内容
(国初也仅给了此
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 NaSb(OH)_6 1分

(3分) $n(\text{NaSb(OH)}_6) = 0.02031 \text{ mol}$ 0.5分

$n(\text{D}) = 0.01016 \text{ mol}$ 0.5分

$M(\text{D}) = 831.79/\text{mol}$ 1分，在 831-833 内给分

做不来别骂我

写国初!

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

$M(\text{X}) = \frac{353.6}{N(\text{X})}$ 当 $N(\text{X}) = 6$ 时, $M(\text{X}) = 58.93 \text{ g/mol}$, 为Co 1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

写Ni不得分

4-3 配位数 个数

(3分) ① 2 6 $1 \times 3 = 3$ 分

② 3 9 需配位数与个数均正确

③ 6 1

允许误差在-0.2%到+0.6%之间 (58.82-59.28)

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

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

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

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

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

5-2 $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus = -6.423 - 500 \times 2.03 \times 10^{-3} = -7.438 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$

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

5-2 方法一、

5-1 近似计算: 初始时 $p(\text{I}_2) \gg p(\text{PCl}_5)$, 可假设 PCl_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 $1-x$ $20-x$ $2x$

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

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/bar y $1-y$ 0.0328

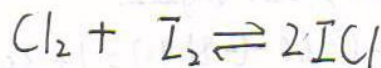
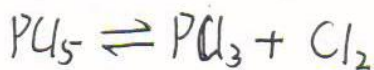
$K_1^\ominus = \frac{p(\text{Cl}_2)p(\text{PCl}_3)}{p(\text{PCl}_5)} = \frac{0.0328(1-y)}{y} = 5.432$

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/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 $(x-y)x - 5.432(1-x) = 0$

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:

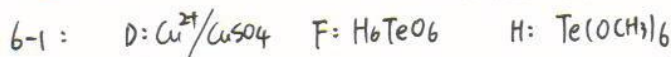
精确 $x = 0.9938$
 $y = 0.9601$

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

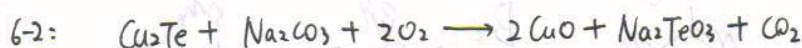
若将 $P(\text{Cl}_2)$ 近似为 0 或将两个反应合并为一个计算而忽略 $P(\text{Cl}_2)$, 扣 2 分以上

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

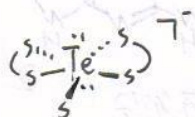


3x1=3分

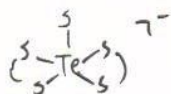


2分

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

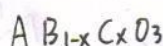
第7题: 共14分

参见 Wikipedia “钒钼钼蓝” 条目

7-1 六方晶系

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

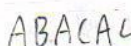
(3分)

2种

1分

3, 4

$0.5 \times 2 = 1$ 分



1分

7-4

(2分)

简单六方

1分

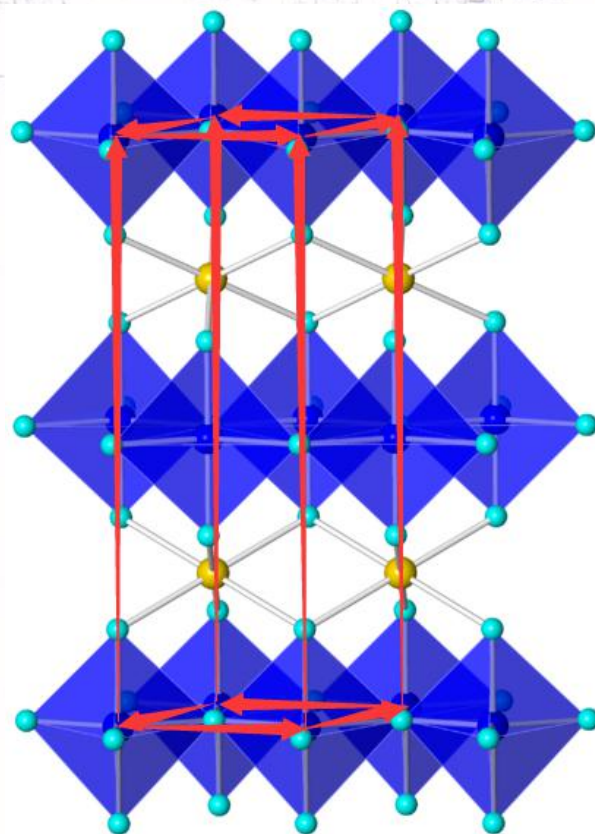
7-5 (3分)

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:

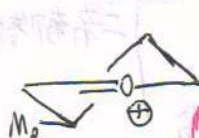


对于在势能图中出现了两次的构象, 仅正确标注一次即可得分; 若在同一势能高度处出现两个不同答案, 则两个答案均不得分

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

8-2.

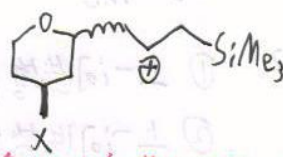
5.5



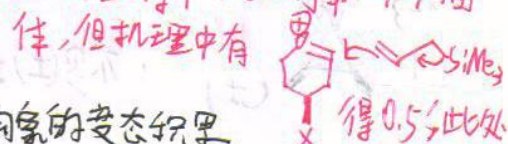
机理不要求立体化子; 出现关键中间体即可得分, 不要求电子转移箭头

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 δ^- 在直立键上时与碳氧键更近, 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



得0.5, 此处受 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

(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。

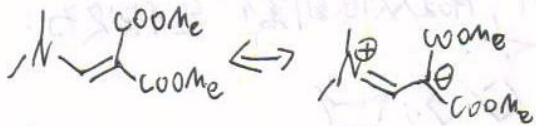
此外, 本题还考查了分子对称性的相关知识, 情景简单, 但由于这些基本结构几乎不会在一般的结构化学教材或习题中遇到, 不可“默写”作答, 要求从对称元素判断, 是一道易错的基础题

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

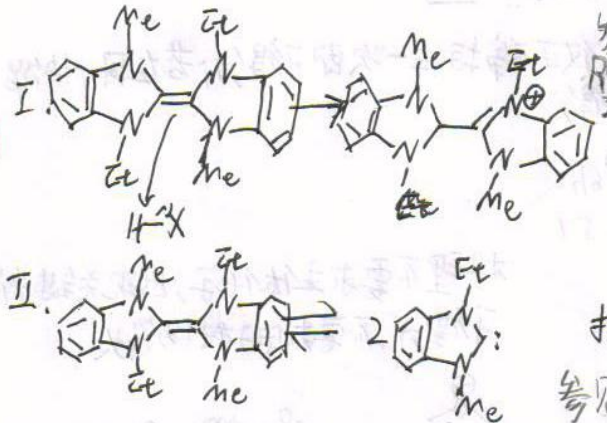
9-1

①
0.5'



或文字描述指出推拉效应下倾向电荷分离, 原有 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

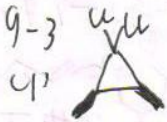
指出拉查卡宾的解聚平衡即得分

参见 Wikipedia "Wanzlick平衡" 及 "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)



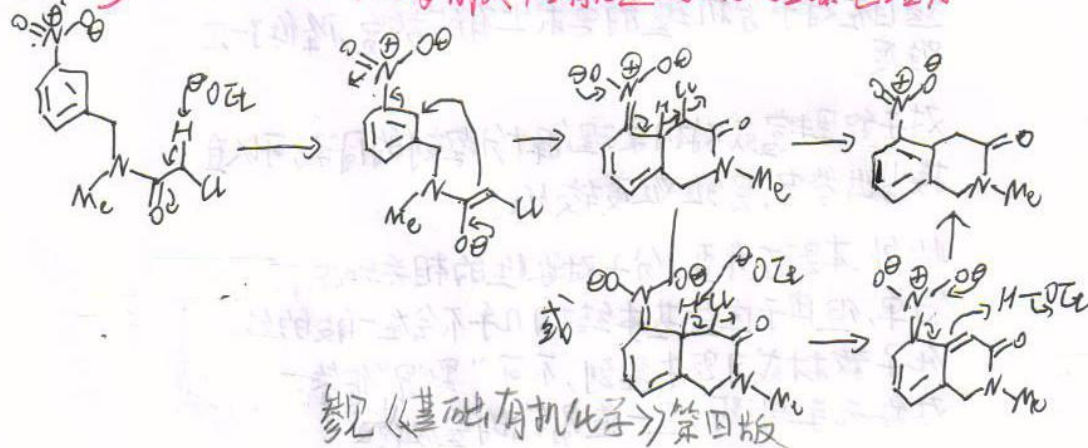
1'

: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' 不要成电子转移箭头, 若有完整的文字描述也得分



亦可

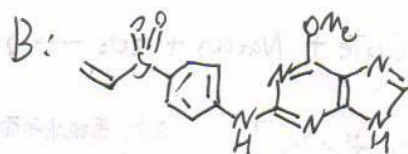
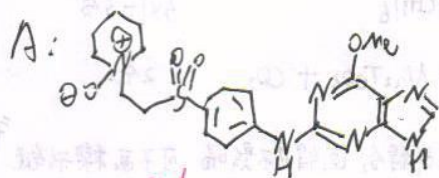
参见《基础有机化子》第四版

写卡宾机理 不得分

写分子内 S_N2 成三元环最多得 1 分

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

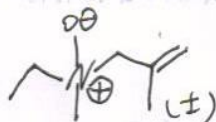
10-1



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:

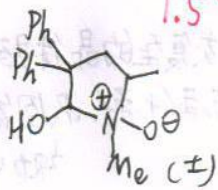


0.5'

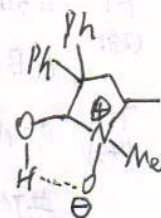
2'

10-3

D:



解释: 答出分子内氢键即可得分



1'

若不标注, 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