

第38届中国化学奥林匹克(决赛)理论第一场答案及评分细则

总体说明

1、关于反应方程式评判的统一说明

- 1) 方程式正确且合乎要求, 得满分。
- 2) 如果方程式中反应物和生成物书写全部正确, 只是未配平或者不是最简比, 得一半分。
- 3) 反应物和生成物之间可以用箭头或等号。
- 4) 一般的反应方程式不要求标出物质的状态。
- 5) 如果将要求的离子方程式写为一般化学反应式且书写正确, 不扣分。反之亦然。

2、关于有效数字与计算结果

对有效数字或计算结果保留位数有明确要求的, 已在相应大题或小题中标出。如没按要求进行计算, 每个大题扣1分。对于没有明确要求的, 合理即可。

3、关于计算题或推断题

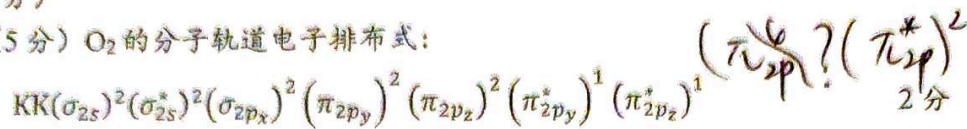
- 1) 答案给出的是最基本且比较详细的解答, 供熟悉参考, 也是答案部分正确时的判别依据。若采用其他计算或推理方式, 只要公式合理, 分析合乎逻辑, 结果正确, 亦得满分。
- 2) 如果没有计算过程, 即使结果正确, 也不得分。

4、关于物理量

除个别题目明确对物理量的要求外, 其余试题解答出现物理量缺失或表达不规范, 扣1分, 每大题只扣1次。

第1题(14分)

1-1 (9分)

1-1-1 (5分) O_2 的分子轨道电子排布式:

KK 可写成 $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2$, $(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2$ 可写成 $(\pi_{2p_y})^4$, $(\pi_{2p_y}^*)^1(\pi_{2p_z}^*)^1$ 可写成 $(\pi_{2p_y}^*)^2$

$$\text{键级: } O_2 (8-4)/2 = 2 \quad O_2^- (8-5)/2 = 1.5 \quad O_2^{2-} (8-6)/2 = 1$$

各1分, 共3分

1-1-2 (2分) O-O 伸缩振动模式的振动波数大小顺序: $O_2 > O_2^- > O_2^{2-}$ 1分

原因: 键级越小, 双原子分子或离子的键的强度越弱, 振动频率越低 1分

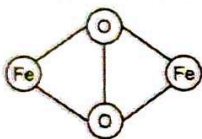
1-1-3 (2分) O-O 伸缩振动模式的振动波数大小顺序: $^{16}O_2 > ^{16}O^{18}O > ^{18}O_2$ 1分

原因: 原子质量越大, 双原子分子的振动频率越低 1分

1-2 (2分) 光子能量

$$E = 2.480 \times 1.602176634 \times 10^{-19} \text{ J} = 3.973 \times 10^{-19} \text{ J} \quad 1 \text{ 分}$$

$$\lambda = \frac{hc}{E} = \frac{6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s} \times 299792458 \text{ m s}^{-1}}{3.973 \times 10^{-19} \text{ J}} = 500.0 \text{ nm} \quad 1 \text{ 分}$$

1-3 (3分) Fe_2O_2 结构示意图

2分

O 以 O_2^{2-} 形式存在

1分

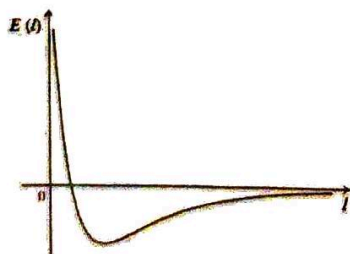
(其他结构不得分; 若画出了上述正确答案, 但多画了其他结构, 每多画一个扣1分, 扣完为止)

第2题(15分)

2-1 (2分) (a) C_1 1分(b) C_3 1分2-2 (2分) $Al-O < Al-N$ 1分

原因: O 原子的电负性较 N 原子大, Al-O 键能大, 键长短 1分

2-3 (6分)



3分

(图的坐标与轮廓共1分、两个趋势各1分)

范德华半径计算:

$$\frac{dE(l)}{dl} = 0 \Rightarrow \frac{6b}{l^7} - \frac{12a}{l^{13}} = 0 \quad 1 \text{ 分}$$

$$l = \sqrt[6]{2a/b} \quad 1 \text{ 分}$$

$$r = \frac{1}{2} \sqrt[6]{2a/b} \quad 1 \text{ 分}$$

2-4 (3分) $M = Z \sum n_a M_a = 459.4 \text{ g mol}^{-1}$

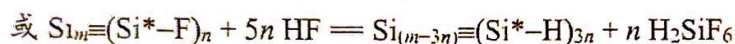
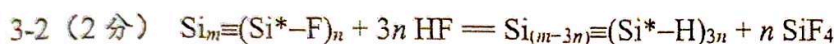
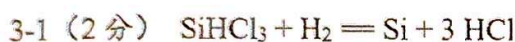
$$V = abc \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cdot \cos \beta \cdot \cos \gamma} = 1.076 \times 10^{-21} \text{ cm}^3 \quad 1 \text{ 分}$$

$$\rho = \frac{ZM}{N_A V} = \frac{2 \times 459.4 \text{ g mol}^{-1}}{6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 1.076 \times 10^{-21} \text{ cm}^3} = 1.418 \text{ g cm}^{-3} \quad 2 \text{ 分}$$

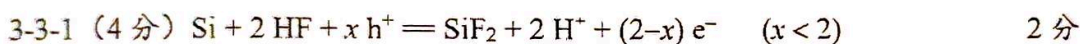
(摩尔质量计算可不单独写出, 密度计算公式与结果各1分)

2-5 (2分) 发射峰值波长顺序: $A > D > E > B > C$ (全对才得分)

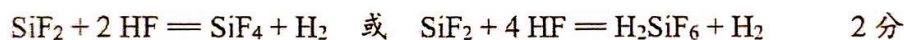
第3题 (29分)



3-3 (6分)



电子可以写在左侧, 则变成 $-(2-x) \text{e}^-$ 未注明 $x < 2$ 扣1分

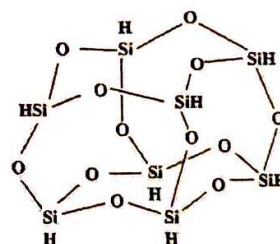


3-3-2 (2分) 不会 1 分

理由: 随着硅内部空穴的消耗, 形成多孔硅的反应最终会停止 1 分

3-4 (13分)

3-4-1 (2分, 其他结构不得分)



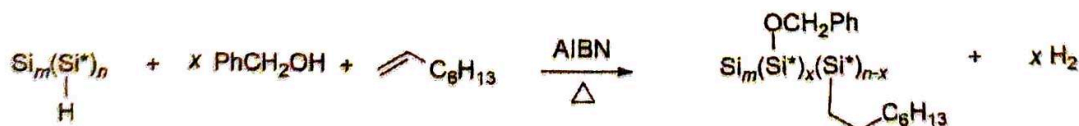
3-4-3 (9分)

3-4-3-1 (1分) 相似相溶, 长链烷烃亲脂性强, 容易分散在有机溶剂中。

3-4-3-2 (2分) 有丁达尔效应 1 分

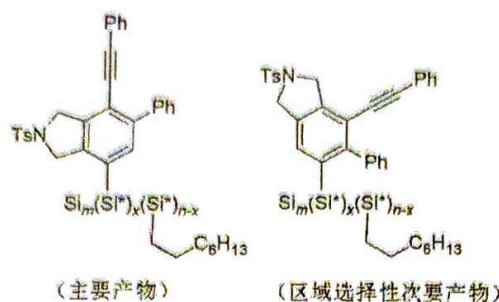
因分散质 (或量子点) 尺寸处于胶体范围 1 分

3-4-3-3 (2分)



(反应条件可不注明)

3-4-3-4 (4分)

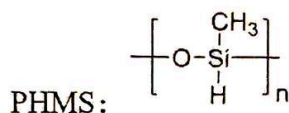
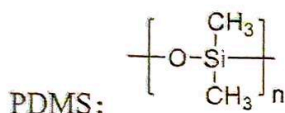


(主要产物: 芳环骨架 2 分, 区域选择性 1 分, 其他部分 1 分; 只写出正确的次要产物得 3 分; 其他不得分)

3-5 (6分)

3-5-1 (2分) $(2x+4y) \text{CH}_3\text{Cl} + (x+2y) \text{Si} = x (\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2 + y (\text{CH}_3)_3\text{SiCl} + y (\text{CH}_3)\text{SiCl}_3$

3-5-2 (2分)



3-5-3 (2分) 不可以

1分

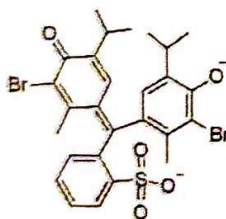
因为 F⁻ 离子会破坏硅聚合物

1分

第4题 (29分)

4-1 (18分)

4-1-1 (2分)



分子构型不做要求

4-1-2 (2分) NaHIn 的中性溶液同时存在酸式与碱式, 呈黄色与蓝色的混合色

4-1-3 (3分) 黄色

1分

实线吸收主峰为 453 nm, 溶液吸收蓝光, 呈吸收光的互补色

2分

4-1-4 (11分) 可近似认为两种结构的 ϵ 为定值。黄色溶液可视为单溶质组分 HIn^- , 溶液的吸光度为

$$A_{450}^Y = b\epsilon_{450}^Y[\text{HIn}^-] \quad \text{①} \quad 1 \text{ 分}$$

蓝色溶液可视为单溶质组分 In^{2-} , 溶液的吸光度为

$$A_{616}^B = b\epsilon_{616}^B[\text{In}^{2-}] \quad \text{②} \quad 1 \text{ 分}$$

这两种溶液的总浓度相等

$$[\text{HIn}^-] = [\text{In}^{2-}] \quad \text{③} \quad 1 \text{ 分}$$

将①与②代入③式得

$$\frac{A_{450}^Y}{b\varepsilon_{450}^Y} = \frac{A_{616}^B}{b\varepsilon_{616}^B} \quad (4) \quad 1 \text{ 分}$$

$$\frac{\varepsilon_{450}^Y}{\varepsilon_{616}^B} = \frac{A_{450}^Y}{A_{616}^B} \quad (5) \quad 1 \text{ 分}$$

绿色溶液中, HIn^- 与 In^{2-} 以一定的比例存在, 但 HIn^- 在 616 nm、 In^{2-} 在 450 nm 处几乎没有吸收, 故绿色溶液在两个波长处的吸光度分别为

$$A_{450}^G = b\varepsilon_{450}^Y[\text{HIn}^-] \quad (6) \quad 1 \text{ 分}$$

$$A_{616}^G = b\varepsilon_{616}^B[\text{In}^{2-}] \quad (7) \quad 1 \text{ 分}$$

对于 $\text{HIn}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{In}^{2-}$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{In}^{2-}]}{[\text{HIn}^-]} \quad (8) \quad 1 \text{ 分}$$

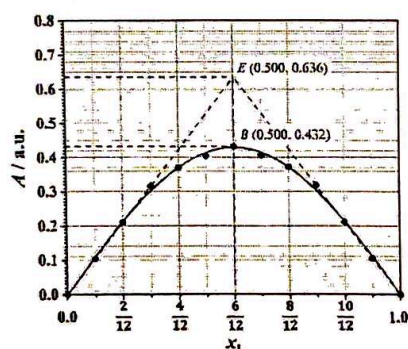
将⑥与⑦代入⑧式并结合⑤式得

$$K_a = \frac{[\text{H}^+]A_{616}^G A_{450}^Y}{A_{450}^G A_{616}^B} \quad (9) \quad 1 \text{ 分}$$

$$= \frac{10^{-7.00} \times 0.177 \times 0.154}{0.100 \times 0.388} = 7.0 \times 10^{-8} \quad 2 \text{ 分}$$

(有效数字错误扣 1 分; 本题可精确求解, 计算结果为 7.8×10^{-8} , 过程正确也得满分)

4-2 (11 分。作图 2 分, 作辅助线得到坐标 4 分, 计算 5 分)



(横纵坐标 1 分, 曲线轮廓 1 分)

过 $x_L = 0$ 与 1.0 两点作曲线的切线, 交于 E 点, 坐标为 $(0.500, 0.636)$; 过 E 点向 x_L 轴作垂线, 与曲线交于 B 点, 坐标为 $(0.500, 0.432)$ 。即: E 点与 B 点对应组成的溶液的理论、实际吸光度分别为: $A_1 = 0.645$ 、 $A_2 = 0.438$ 4 分

说明: 横坐标 0.500 在 0.495~0.505 之间、 A_1 在 0.630~0.640 之间均可以

配合物组成为: $\text{Cu:L} = 1:1$ 1 分

解离度 $\alpha = (A_1 - A_2)/A_1 = (0.636 - 0.432)/0.636 = 0.321$ 1 分

0.314~0.325 范围内都给分

对应的 Cu^{2+} 总浓度为:

$$c = 0.0500 \text{ mol/L} \times 12.00 \text{ mL} \div 50.00 \text{ mL} = 0.0120 \text{ mol/L} \quad 1 \text{ 分}$$

表现稳定常数 $K_{\text{表}}$ 为: $K_{\text{表}} = (1 - \alpha) / (\alpha^2 \cdot c/c^\ominus)$

$$= (1 - 0.321) / (0.321^2 \times 0.0120)$$

$$= 5.49 \times 10^2$$

公式与结果各 1 分

($5.30 \times 10^2 \sim 5.80 \times 10^2$ 范围内都给分)

第 5 题 (53 分)

5-1 (2 分) -299.48 (在 $-299.45 \sim -299.49$ 范围内, 不扣分)

PAA 的合成反应为如下可逆反应:

以上反应的标准摩尔吉布斯自由能变 $\Delta_r G_m^\ominus$ 为:

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K(\text{PAA}, \text{aq}) = \sum \nu_B \Delta_f G_m^\ominus(\text{B})$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(\text{CH}_3\text{COOH}, \text{aq}) = -299.48 \text{ kJ mol}^{-1}$$

5-2 (5 分)

5-2-1 (3 分。每空 1 分) ① 大于 ② 大于 ③ 大于

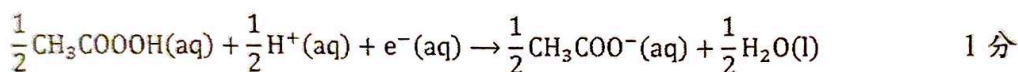
5-2-2 (2 分。每点 1 分) AA 形成分子间氢键; PAA 形成分子内氢键。

5-3 (3 分。正确 1 个得 1 分, 错选 1 个扣 1 分, 扣完为止) ADF

5-4 (5 分)

根据题意, 计算中可假设在生物化学标准条件下 AA、PAA 的主要物种为 $\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$ 、 $\text{CH}_3\text{COOOH}(\text{aq})$, 于是有半反应

方法 1



$$\Delta_r G_m^\ominus = \sum \nu_B \Delta_f G_m^\ominus(\text{B}) = -zFE^\ominus \quad 2 \text{ 分}$$

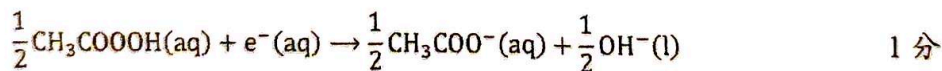
$$E^\ominus = \frac{0.5 \times (-369.41) + 0.5 \times (-237.18) - 0.5 \times (-299.48) - 0.5 \times 0}{-1 \times 96485.33} \text{ V} = 1.591 \text{ V} \quad 1 \text{ 分}$$

(在 $1.589 \sim 1.593 \text{ V}$ 范围内, 不扣分)

$$E = E^\ominus - \left(\frac{RT}{F}\right) \ln \left(\frac{c(\text{H}^+)}{c^\ominus}\right)^{\frac{1}{2}} = \left[1.591 - \left(\frac{8.314 \times 298.15}{96485.33}\right) \times \ln(10^{-7})^{-\frac{1}{2}}\right] \text{ V} = 1.384 \text{ V} \quad 1 \text{ 分}$$

(在 $1.382 \sim 1.386 \text{ V}$ 范围内, 不扣分)

方法 2



$$\Delta_r G_m^\ominus = \sum \nu_B \Delta_f G_m^\ominus(\text{B}) = -zFE^\ominus \quad 2 \text{ 分}$$

$$E^\ominus = 1.177 \text{ V}$$

(在 $1.175 \sim 1.179 \text{ V}$ 范围内, 不扣分) 1 分

$$E = E^\ominus - \left(\frac{RT}{F}\right) \ln \left(\frac{c(\text{H}^+)}{c^\ominus}\right)^{\frac{1}{2}} = 1.384 \text{ V} \quad 1 \text{ 分}$$

(在 $1.382 \sim 1.386 \text{ V}$ 范围内, 不扣分)

(多种计算方法, 任选一种作答即可)

5-5 (21 分)

5-5-1 (4 分)

自由能 $\Delta_r G_m^\ominus$

1 分



$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\ominus(1) &= [(-299.48) + (-237.18) - (-399.60) - (-134.10)] \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -2.96 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

或



$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\ominus(1) &= [(-276.10) + (-237.18) - (-389.90) - (-120.42)] \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -2.96 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus(1) &= [(-387.30) + (-285.830) - (-484.30) - (-187.61)] \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -1.22 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

1 分

(保留至小数点后一位 或 只取整数, 不得分; 后续类似问题, 不重复扣分)

计算结果表明, 乙酸氧化法合成 PAA 的反应 (1) 可以自发进行。反应轻微放热; PAA 浓度相对低; 反应条件温和; 安全性较好; 反应驱动力较小。

(每个特点 1 分, 共 2 分; 答对两点即可)

5-5-2 (4 分)

假设反应物和产物都是纯液体, 反应为 (2 种计算方法, 选其一作答即可):

方法1:



$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\ominus(2) &= [2 \times (-276.10) + (-237.18) + (-488.67) + 2 \times (-120.42)] \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -59.87 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

1 分

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus(2) &= [2 \times (-387.30) + (-285.830) + (-624.4) + 2 \times (-187.61)] \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -60.81 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

1 分

方法2



$$\Delta_r G_m^\ominus(3) = (-389.90) + (-276.10) + (-488.67) + (-120.42) = -56.91 \text{ kJ mol}^{-1}$$

1 分

$$\Delta_r H_m^\ominus(3) = (-484.30) + (-387.30) + (-624.4) + (-187.61)$$

$$= -59.59 \text{ kJ mol}^{-1}$$

1 分

在标准条件下, 合成 PAA 的反应 (2) 和 (3) 均能自发进行。

反应放热较多; 危险性较高/安全性较差; PAA 浓度相对高; 反应驱动力较大。

(每个特点 1 分, 共 2 分; 答对两点即可)

5-5-3 (12 分)

DAP 的生成反应为:



要判断反应 (4) 能否发生, 需要计算反应 (4) 的吉布斯自由能变, 则首先需要计算 DAP(l) 的标准生成吉布斯自由能 $\Delta_f G_m^\ominus(\text{DAP}, 1, 298.15 \text{ K})$ 。

由克劳修斯-克拉佩龙方程

$$\ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) = \left(\frac{\Delta_{\text{vap}}H_m}{R}\right) \times \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad 1 \text{ 分}$$

$$\ln\left(\frac{100.000 \times 10^3}{2799.762}\right) = \left(\frac{\Delta_{\text{vap}}H_m}{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}\right) \times \left(\frac{1}{336.2 \text{ K}} - \frac{1}{394.5 \text{ K}}\right) \quad 1 \text{ 分}$$

$$\Delta_{\text{vap}}H_m = 67630.01 \text{ J mol}^{-1} = 676.3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

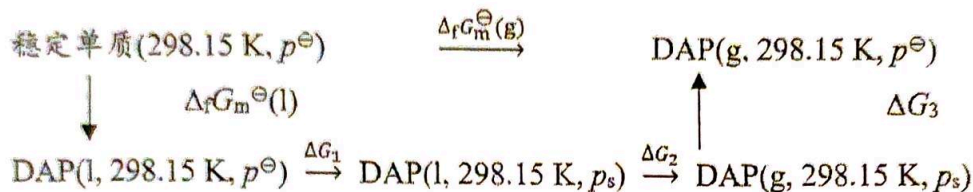
假设在 298.15 K ~ 394.5 K 范围内, DAP 的蒸发焓为常数, 则有:

$$\ln\left(\frac{100.000 \times 10^3}{p_s}\right) = \left(\frac{\Delta_{\text{vap}}H_m}{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}\right) \times \left(\frac{1}{298.15 \text{ K}} - \frac{1}{394.5 \text{ K}}\right) \quad 1 \text{ 分}$$

$$p_s = 127.673 \text{ Pa}$$

298.15 K 时 DAP 的饱和蒸气压为 127.673 Pa

设计以下热力学循环:



(2 分, 以上热力学循环, 也可用文字正确说明各个过程)

忽略 DAP(l) 的吉布斯自由能 G 随压力 p 的变化, 即有 $\Delta G_1 \approx 0$ 1 分

$\Delta G_2 = 0$ (视为可逆相变) 1 分

$$\begin{aligned}
 \Delta G_3 &= RT \ln p^\ominus / p_s = 8.314 \times 298.15 \times \ln(100.000 \times 10^3 / 127.673) \text{ J} \\
 &= 16.52 \text{ kJ mol}^{-1} \quad 1 \text{ 分}
 \end{aligned}$$

$$\Delta_f G_m^\ominus(\text{g}) = \Delta_f G_m^\ominus(\text{l}) + \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3$$

$$\begin{aligned}
 \Delta_f G_m^\ominus(\text{DAP}, \text{l}, 298.15 \text{ K}) &= \Delta_f G_m^\ominus(\text{l}) = (-370.43 - 16.52 - 0 - 0) \text{ kJ mol}^{-1} \\
 &= -386.95 \text{ kJ mol}^{-1} \quad 1 \text{ 分}
 \end{aligned}$$

反应 (4) 的吉布斯自由能变和焓变分别为:

$$\begin{aligned}
 \Delta_r G_m^\ominus &= \sum \nu_B \Delta_f G_m^\ominus(\text{B}) = (-386.95 - 389.90 + 488.67 + 276.10) \text{ kJ mol}^{-1} \\
 &= -12.08 \text{ kJ mol}^{-1} \quad 1 \text{ 分}
 \end{aligned}$$

在标准条件下, 反应 (4) 能自发进行, 有生成 DAP 的可能性。 1 分

5-5-4 (1 分, 答对其中 1 点即可)

生成的副产物 DAP 极不稳定: DAP 易发生爆炸。

5-6 (17 分)

5-6-1 (5 分)

分析题给表中的数据, 发现在各温度下 $k_{1\text{obs}}$ 、 $k_{2\text{obs}}$ 随 $c(\text{H}^+)$ 的变化呈线性关系

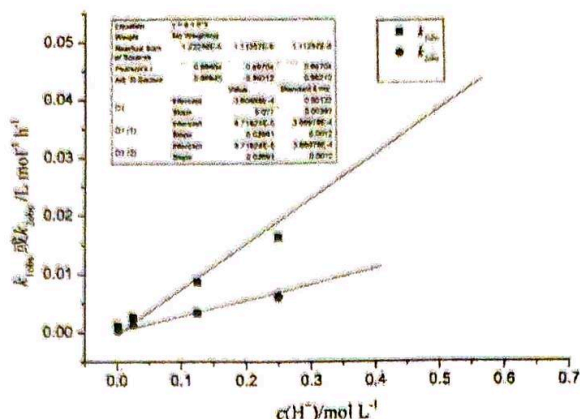
假设 $k_{1\text{obs}}$ 、 $k_{2\text{obs}}$ 与 $c(\text{H}^+)$ 之间的关系为:

$$k_{1\text{obs}} = k_1 c(\text{H}^+) \quad (1)$$

$$k_{2\text{obs}} = k_2 c(\text{H}^+) \quad (2)$$

$k_{1\text{obs}}$ 与 $c(\text{H}^+)$ 、 $k_{2\text{obs}}$ 与 $c(\text{H}^+)$ 的关系如图 1 所示, 线性拟合结果示于表 1 中。结果表明, $k_{1\text{obs}}$ 与 $c(\text{H}^+)$ 或 $k_{2\text{obs}}$ 与 $c(\text{H}^+)$ 之间存在良好的线性关系。

(1 分, 需要说明原因; 此步骤可直接用计算器计算)

图 1 $k_{1\text{obs}}$ vs. $c(\text{H}^+)$ 和 $k_{2\text{obs}}$ vs. $c(\text{H}^+)$ 的拟合图

PAA 的合成和水解反应对 H^+ 浓度的级数都是 1 级。于是得：

$$k_{1\text{obs}} = k_1 c(\text{H}^+) \quad (3) \quad 1 \text{ 分}$$

$$k_{2\text{obs}} = k_2 c(\text{H}^+) \quad (4) \quad 1 \text{ 分}$$

表 1 $k_{1\text{obs}}$ vs. $c(\text{H}^+)$ 和 $k_{2\text{obs}}$ vs. $c(\text{H}^+)$ 的线性拟合结果 (303.15 K)

$k_1/\text{L}^2 \text{mol}^{-2} \text{h}^{-1}$	0.077	(范围 0.072 ~ 0.082 不扣分)
$k_2/\text{L}^2 \text{mol}^{-2} \text{h}^{-1}$	0.0269	(范围 0.023 ~ 0.031 不扣分)

每个 k 值正确，得 1 分，共 2 分； k_1 、 k_2 的单位错，扣 1 分。

k_1 、 k_2 的单位也用 $\text{L}^2 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}$ 表示：

$$k_1 = 2.1 \times 10^{-5} \text{L}^2 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1} \quad (2.0 \times 10^{-5} \sim 2.2 \times 10^{-5}, \text{不扣分})$$

$$k_2 = 7.47 \times 10^{-6} \text{L}^2 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1} \quad (7.42 \times 10^{-6} \sim 7.52 \times 10^{-6}, \text{不扣分})$$

5-6-2 (4 分)

对于反应 (*), 根据题给条件, 可写出以下方程:

$$\frac{dc(\text{B})}{dt} = k_{2\text{obs}}c(\text{C})c(\text{D}) - k_{1\text{obs}}c(\text{A})c(\text{B}) \quad (5)$$

$$\frac{dc(\text{C})}{dt} = k_{1\text{obs}}c(\text{A})c(\text{B}) - k_{2\text{obs}}c(\text{C})c(\text{D}) \quad (6)$$

$$\left(\frac{dc(\text{C})}{dt}\right)_{\text{合成}} = k_{1\text{obs}}c(\text{A})c(\text{B}) \quad (7)$$

$$\left(\frac{dc(\text{C})}{dt}\right)_{\text{水解}} = k_{2\text{obs}}c(\text{C})c(\text{D}) \quad (7^*)$$

式中, $k_{1\text{obs}}$ 和 $k_{2\text{obs}}$ 分别是观察到的反应 (*) 的正向和逆向反应的速率常数。

式 (5)、(6) 分别表示反应物 B、产物 C 的浓度变化的净速率, 而式 (7)、(7*) 分别为合成 C 的速率与 C 的水解速率。

根据质量守恒, AA 和水的浓度可以用它们的初始浓度和 PAA 浓度来计算: $c(\text{A}) = c_0(\text{A}) - c(\text{C})$, $c(\text{D}) = c_0(\text{D}) + c(\text{C})$ 。因此, 式 (5)、(7) 可写成:

$$\frac{dc(\text{B})}{dt} = k_{2\text{obs}}c(\text{C})[c_0(\text{D}) + c(\text{C})] - k_{1\text{obs}}[c_0(\text{A}) - c(\text{C})]c(\text{B}) \quad (8) \quad 1 \text{ 分}$$

$$\frac{dc(\text{C})}{dt} = k_{1\text{obs}}[c_0(\text{A}) - c(\text{C})]c(\text{B}) - k_{2\text{obs}}c(\text{C})[c_0(\text{D}) + c(\text{C})] \quad (9) \quad 1 \text{ 分}$$

$$\left(\frac{dc(\text{C})}{dt}\right)_{\text{合成}} = k_{1\text{obs}}[c_0(\text{A}) - c(\text{C})]c(\text{B}) \quad (10) \quad 1 \text{ 分}$$

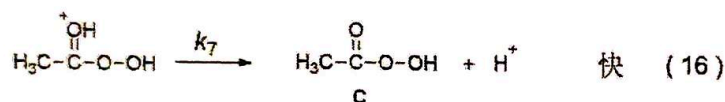
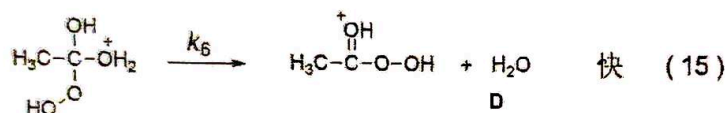
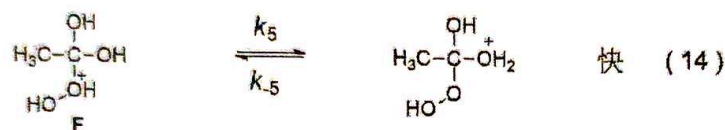
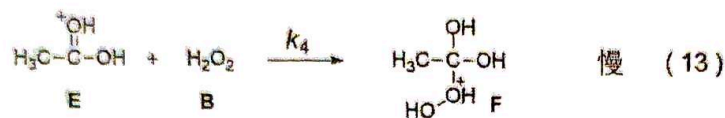
$$\left(\frac{dc(\text{C})}{dt}\right)_{\text{水解}} = k_{2\text{obs}}c(\text{C})[c_0(\text{D}) + c(\text{C})] \quad (11) \quad 1 \text{ 分}$$

式 (8)、(9)、(10)、(11) 即为试题所要求的只含浓度 $c(\text{B})$ 、 $c(\text{C})$ 的 $\text{d}c(\text{B})/\text{d}t$ 、 $\text{d}c(\text{C})/\text{d}t$ 、 $(\text{d}c(\text{C})/\text{d}t)_{\text{合成}}$ 、 $(\text{d}c(\text{C})/\text{d}t)_{\text{水解}}$ 的表达式。

将 $k_{1\text{obs}} = k_1 c(\text{H}^+)$ 、 $k_{2\text{obs}} = k_2 c(\text{H}^+)$ 代入式 (8) ~ (11)，亦各得 1 分，共 4 分。

5-6-3 (8 分)

由题意知，PAA 合成反应体系中没有自由基参与的反应过程。基于题给条件，假设 PAA 的合成遵循以上 5 个步骤：



(共 3 分。第 1 步 1 分；第 2 步 1 分，未注明决速步不得分；第 3-5 步 1 分，可合并，可逆性不做要求)

第 1 步是乙酸的羧基氧质子化，形成活性中间体 E。此步骤采用预平衡，这意味着 E 的生成速率及其衰变回反应物的速率比其生成中间体 F 的速率快得多。因此，生成 F 的第 2 步反应慢，即反应 (13) 为速控步。第 3-5 步也很快，这意味着中间体 F 可以非常快地转化为 PAA 和水。因此，可得到 PAA 的合成速率为：

$$(\text{d}c(\text{C})/\text{d}t)_{\text{合成}} \approx -\frac{\text{d}c(\text{F})}{\text{d}t} = k_4 c(\text{E}) c(\text{B}) \quad (17) \quad 1 \text{ 分}$$

由于假设 A、 H^+ 和 E 处于平衡状态，故 E 的浓度可表示为：

$$c(\text{E}) = (k_3/k_{-3}) c(\text{H}^+) c(\text{A}) \quad (18) \quad 1 \text{ 分}$$

将式 (18) 代入式 (17)，得 PAA 合成的速率为：

$$\begin{aligned} (\text{d}c(\text{C})/\text{d}t)_{\text{合成}} &\approx (k_4 k_3/k_{-3}) c(\text{H}^+) c(\text{A}) c(\text{B}) = k_{1\text{obs}} c(\text{H}^+) c(\text{A}) c(\text{B}) \\ &= k_{1\text{obs}} c(\text{A}) c(\text{B}) \end{aligned} \quad (19) \quad 1 \text{ 分}$$

其中， $k_{1\text{obs}} = k_1 c(\text{H}^+)$ ， $k_1 = k_4 k_3/k_{-3}$

$$(\text{d}c(\text{C})/\text{d}t)_{\text{合成}} = k_{1\text{obs}} [c_0(\text{A}) - c(\text{C})] c(\text{B}) \quad (20) \quad 1 \text{ 分}$$

式 (20) 就是“5-6-2”中导出的初始动力学方程 (10)。因此，上述假设的反应机理与动力学实验结果一致。

1 分

将 $k_{1\text{obs}} = k_1 c(\text{H}^+)$ 代入式 (20)，亦得 1 分

或：

采用稳态近似法, 对活性中间体, 有

$$dc(E)/dt = k_3c(A)c(H^+) - k_{-3}c(E) - k_4c(E)c(B) = 0 \quad (17')$$

$$c(E) = k_3c(A)c(H^+)/[k_{-3} + k_4c(B)] \quad (18') \quad 1 \text{ 分}$$

第2步为决速步, 有

$$(dc(C)/dt)_{\text{合成}} \approx -dc(F)/dt = k_4c(E)c(B) \quad (19') \quad 1 \text{ 分}$$

将式(18)代入式(19), 得

$$(dc(C)/dt)_{\text{合成}} = k_3k_4c(H^+)c(A)c(B)/[k_{-3} + k_4c(B)] \quad (20') \quad 1 \text{ 分}$$

假设 $k_{-3} \gg k_4c(B)$, $k_{-3} + k_4c(B) \approx k_{-3}$, 得

$$(dc(C)/dt)_{\text{合成}} = (k_3k_4/k_{-3})c(H^+)c(A)c(B) = k_1c(H^+)c(A)c(B) = k_{1\text{obs}}c(A)c(B)$$

其中, $k_{1\text{obs}} = k_1c(H^+)$, $k_1 = k_4k_3/k_{-3}$

$$(dc(C)/dt)_{\text{合成}} = k_{1\text{obs}}[c_0(A) - c(C)]c(B) \quad (21') \quad 1 \text{ 分}$$

式(21)就是“5-6-2”中导出的初始动力学方程(10)。因此, 上述假设的反应机理与动力学实验结果一致。 1 分

将 $k_{1\text{obs}} = k_1c(H^+)$ 代入式(21'), 亦得 1 分

因此, PAA 合成中的速率决定步骤是 H_2O_2 与活性羰基中间体之间的反应。

第6题 (40分)

6-1 (8分)

6-1-1 (2分) TiP_2O_7

6-1-2 (2分) 表面 P-O-P 键在空气中水解生成 P-OH, 惰性气氛下加热发生脱水反应
(答“表面吸附水受热放出”也得分)

6-1-3 (2分) $2TiNH_4P_2O_7 = 2TiP_2O_7 + 2NH_3 + H_2$

6-1-4 (2分) $15NH_4H_2PO_2 + 4TiO_2 = 7PH_3 + 4TiNH_4P_2O_7 + 10H_2O + 11NH_3$

6-2 (22分)

6-2-1 (10分)

机理 I: (2分)

$$\frac{dc(C)}{dt} = \frac{k_1k_2c(D)}{(k_{-1}c(\text{Pyr}) + k_2c(D))} c(C)$$

机理 II: (2分)

$$\frac{dc(C)}{dt} = \frac{k_1k_2c(D)}{(k_{-1} + k_2)} c(C)$$

数据分析与判断:

支持机理 I (3分, 总结 $1/k_{\text{obs}}$ 与 $c(\text{Pyr})/c(D)$ 线性关系 2分, 验证 1分)

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_1k_2c(D)}{(k_{-1}c(\text{Pyr}) + k_2c(D))} \quad 1 \text{ 分}$$

整理可得 $\frac{1}{k_{\text{obs}}} = \frac{k_{-1}}{k_1k_2} \frac{c(\text{Pyr})}{c(D)} + \frac{1}{k_1}$, 因此 $\frac{1}{k_{\text{obs}}}$ 应与 $\frac{c(\text{Pyr})}{c(D)}$ 的值成线性关系。 1 分

根据表中数据, 可以计算出二者的数值如下:

Entry	1	2	3	4	5	6	7	8
$1/k_{\text{obs}}$ (s)	10989	7843	5521	4016	2898	2673	2439	2083
$c(\text{Pyr})/c(\text{D})$	1.496	0.969	0.594	0.387	0.196	0.153	0.100	0.065

二者的线性关系良好, ($R^2=0.999$ 或 $R=0.999$)

1分

否定机理II (2分, k_{obs} 关系1分, 验证线性关系1分)

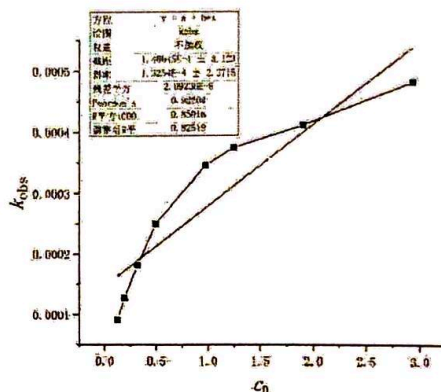
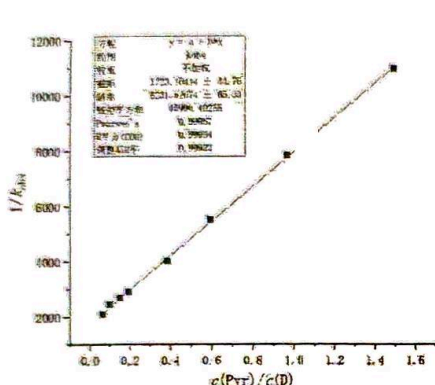
$$k_{\text{obs}} = \frac{k_1 k_2}{(k_{-1} + k_2)} c(\text{D})$$

1分

用表中数据拟合, 线性关系差 ($R^2=0.825$ 或 $R=0.850$)。

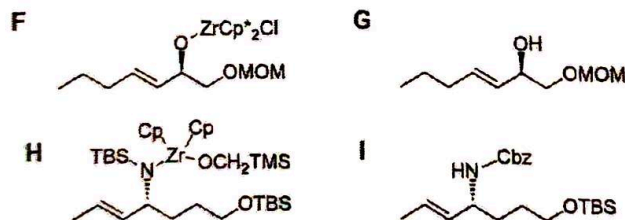
1分

故机理I更为合理。(结论1分)

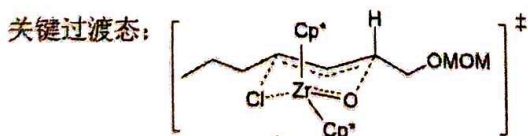


(此步骤可直接用计算器计算)

6-2-2 (12分)



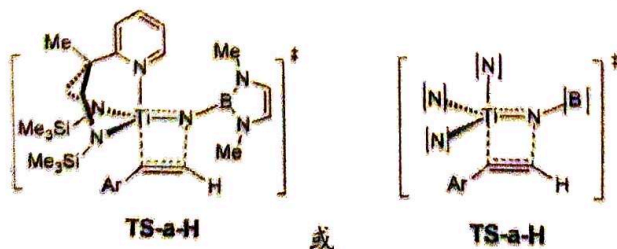
(F~I, 骨架各1分, 构型各1分, 共8分)

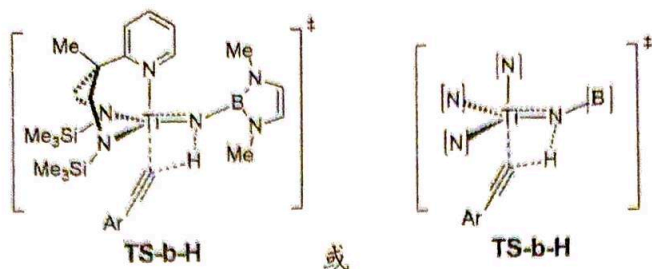


(过渡态骨架错误不得分。椅式构象1分, 取代基朝向1分, 环状虚线1分, 过渡态标识1分)

6-3 (10分)

6-3-1 (4分。虚线连接各1分, 过渡态标识共1分, 结构归属正确1分)





6-3-2 (4分。公式1分, 计算正确各1分, KIE 归属正确1分)

$$\ln \frac{k_H}{k_D} = \frac{E_{aD} - E_{aH}}{RT} + \ln \frac{A_D}{A_H} \approx \frac{\Delta G_a}{RT}$$

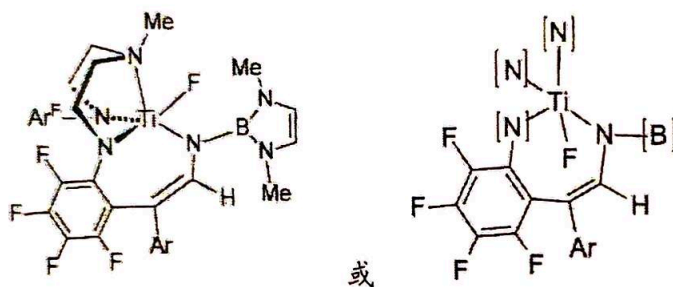
在 298.15 K 下, 生成 J:

$$\ln(k_H/k_D) = 0.9 \times 1000 \times 4.184 / (8.314 \times 298.15) = 1.519 \quad \text{KIE} = 4.57$$

生成 K:

$$\ln(k_H/k_D) = 0.1 \times 1000 \times 4.184 / (8.314 \times 298.15) = 0.169 \quad \text{KIE} = 1.18$$

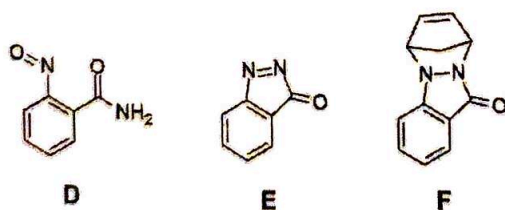
6-3-3 (2分。全对才得分)



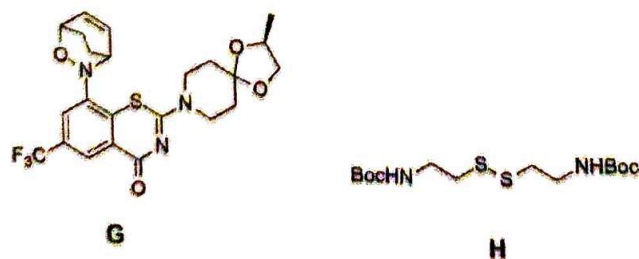
第7题 (26分)

7-1 (2分, 其他答案不得分) 在反应体系中加入 $^{15}\text{NH}_3$, 检验产物 N_2 中不含有 ^{15}N

7-2 (6分。每个结构2分)

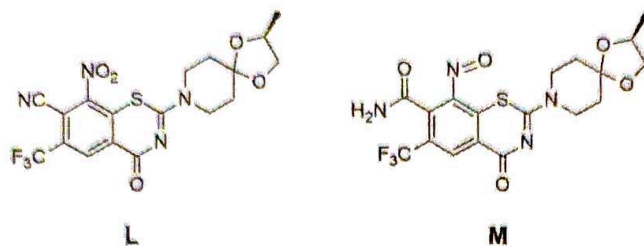


7-3 (4分, 每个结构2分)

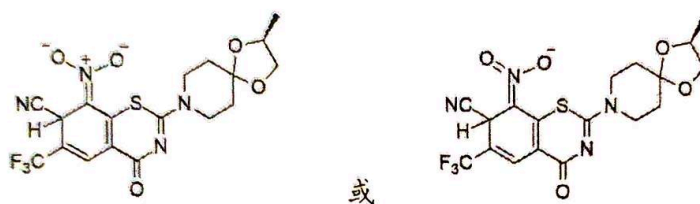


7-4 (14 分)

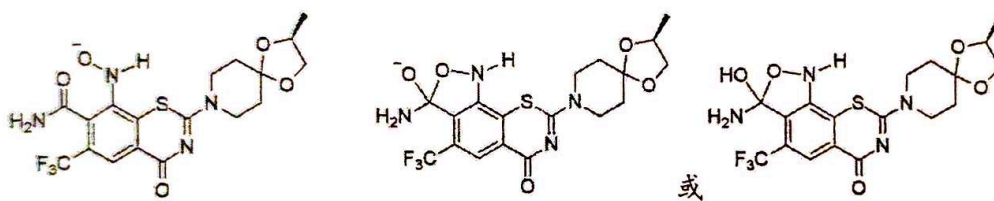
7-4-1 (4 分, 每个结构 2 分)



7-4-2 (2 分)

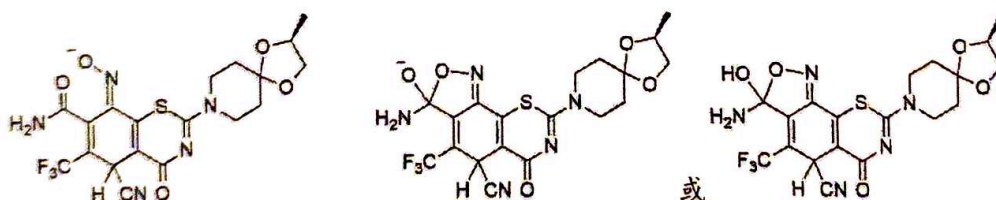


7-4-3 (4 分, 每个结构 2 分)



(后两个结构画出一个即可)

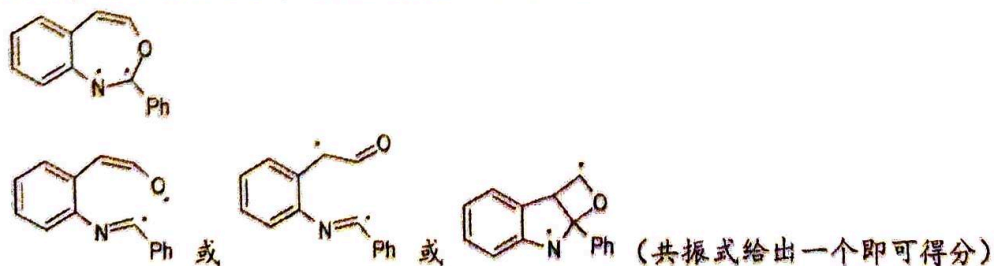
7-4-4 (4 分, 每个结构 2 分)



(后两个结构画出一个即可)

第 8 题 (24 分)

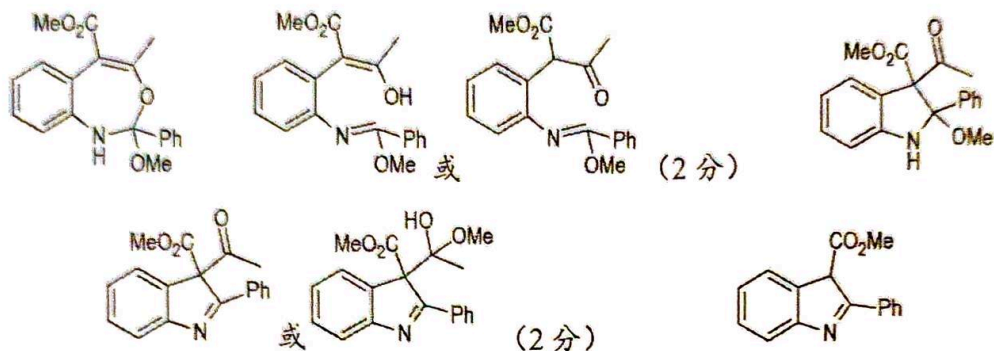
8-1 (6 分, 每个结构 2 分, 共振式给出一个即可)



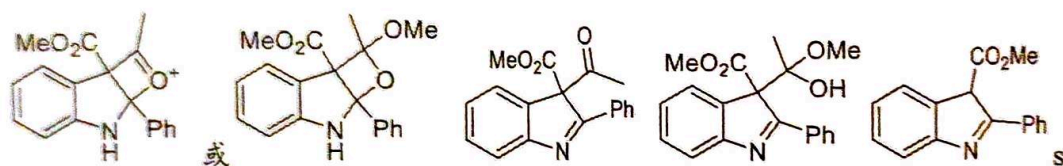
8-2-1 (4分)

C到D: 有两种可能的机理历程, 两种都算对

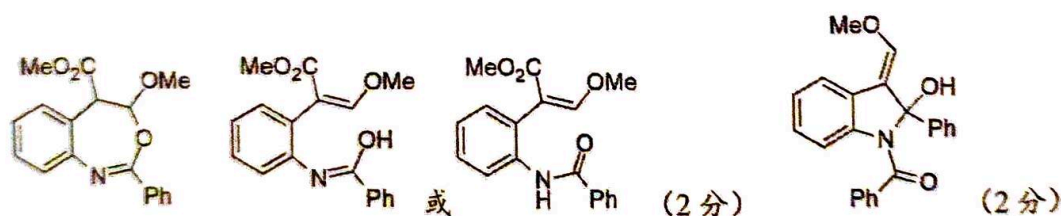
第一种：先开环再关环(文献支持的机理)，多画合理的不扣分



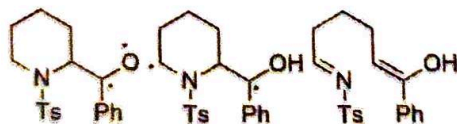
第二种：先关环再开环(虽无文献支持，但从解题角度也合理)



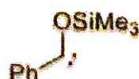
E到F: 先开环再关环 (文献支持的机理)



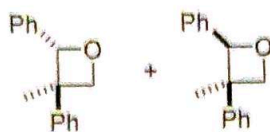
8-3 (6分)



8-4 (2分)



8-5 (2 分)



主要产物

(只标出主要产物得 2 分, 只标出次要产物或未标注立体构型得 1 分)

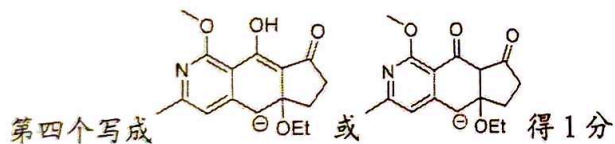
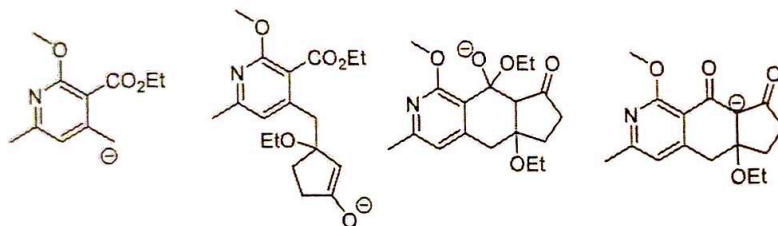
第 9 题 (24 分)

9-1 (10 分)

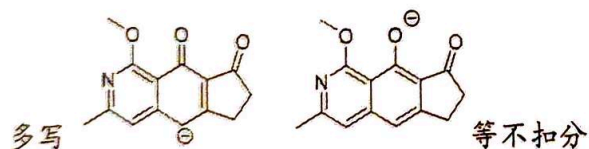


A

中间体:



第四个写成 或 得 1 分

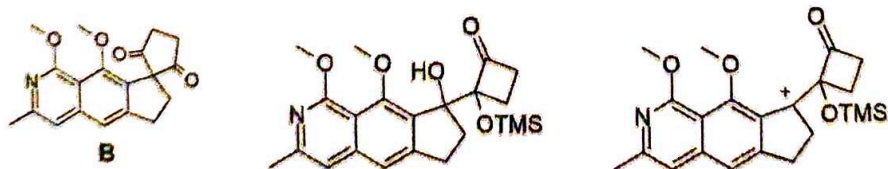


多写

等不扣分

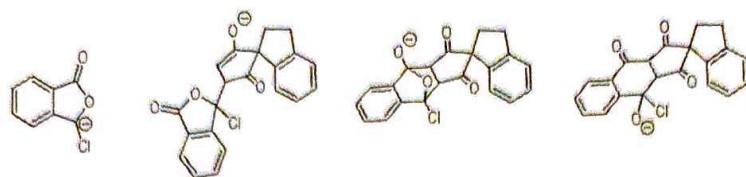
(A 结构 2 分; 每个中间体结构 2 分, 骨架对但未标电荷或电荷标错得 1 分)

9-2 (6 分)

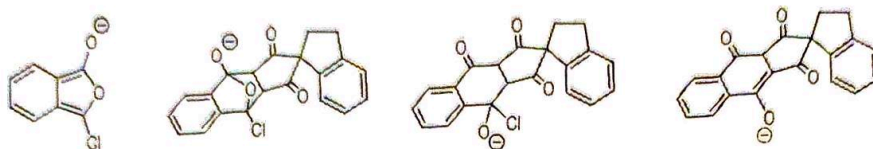


(B 结构 2 分; 每个中间体结构 2 分; 写 OH 或 OTMS 皆可得分; 多画了 BF_3 活化底物的中间体不扣分)

9-3 (8分)



或



(每个中间体结构2分, 骨架对但未标电荷或电荷标错得1分)

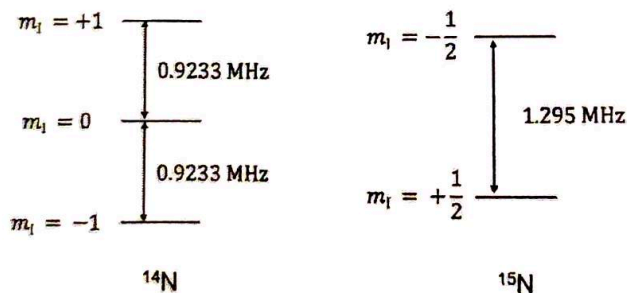
第10题 (47分)

10-1 (2分)

金刚石 > 石墨 > C₆₀

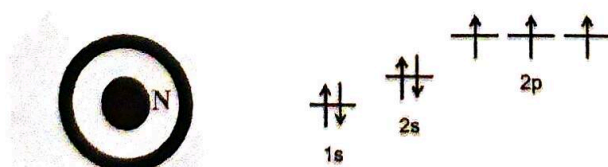
10-2 (10分)

10-2-1 (6分)

¹⁴N 原子核: $m_I = -1, 0, +1$ (1分)塞曼分裂: $3.0777 \text{ MHz/T} \times 0.3000 \text{ T} = 0.9233 \text{ MHz}$ (1分)¹⁵N 原子核: $m_I = -1/2, +1/2$ (1分)塞曼分裂: $-4.3173 \text{ MHz/T} \times 0.3000 \text{ T} = -1.295 \text{ MHz}$ (1分, 正负号均可)能级结构示意图 (各1分, m_I 顺序正负号不作要求):

10-2-2 (1分) 未成对电子位于 N 上

10-2-3 (3分)

C₆₀N 分子结构示意图 (1分)

N 原子电子排布图, 三个 2p 轨道简并 (1分); 2p 三个电子平行排列 (1分)

10-3 (10分)

10-3-1 (7分)

1) (1分, 指出四个能级即可)

 $C_{60}N$ 的 $S=3/2$, 系统存在4个电子自旋磁能级, 为 $m_S=-3/2, -1/2, 1/2, 3/2$ 2) (1分, 可直接给出结果; 也可用与题干中磁场计算能量 $\Delta E = \gamma B$)

$$\Delta E = h\nu = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}^{-1} \times 9.834 \times 10^9 \text{ Hz} = 6.516 \times 10^{-24} \text{ J}$$

3) (能级间隔相等1分, 能量值全部正确1分, 有错误不得分)

(可直接给出正确结果, 得2分)

$$E_0 = 0$$

$$E_1 = \Delta E = 6.516 \times 10^{-24} \text{ J}$$

$$E_2 = 2\Delta E = 1.303 \times 10^{-23} \text{ J}$$

$$E_3 = 3\Delta E = 1.955 \times 10^{-23} \text{ J}$$

4) (结果1分)

$$Z = \sum_n \exp(-E_n/k_B T) = 3.9905$$

5) (全对得2分, 有错误不得分)

$$\begin{cases} \exp(-E_0/k_B T) = 1 \\ \exp(-E_1/k_B T) = 0.9984 \\ \exp(-E_2/k_B T) = 0.9968 \\ \exp(-E_3/k_B T) = 0.9953 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} P_0 = 1/3.9906 = 0.2506 \\ P_1 = 0.9984/3.9906 = 0.2502 \\ P_2 = 0.9969/3.9906 = 0.2498 \\ P_3 = 0.9953/3.9906 = 0.2494 \end{cases}$$

10-3-2 (步骤2分, 最终得到赝纯态1分, 共3分)

方案1: 直接基于上一问布居数比例(0.2506, 0.2502, 0.2498, 0.2494)计算

1) 2与3完全交换 $U(2, 3, 1)$: (0.2506, 0.2502, 0.2494, 0.2498)2) 1与2之间交换一半 $U(1, 2, 0.5)$: (0.2506, 0.2498, 0.2498, 0.2498)

整体抽提出0.2498: (0.0008, 0, 0, 0) + (0.2498, 0.2498, 0.2498, 0.2498)

此时系统等价于 $|0\rangle$ 的赝纯态, 归一化结果(1, 0, 0, 0)。

方案2: 首先从上一问中提取出0.2494的共同部分

$$(0.2506, 0.2502, 0.2498, 0.2494) - 0.2494 = (0.012, 0.0008, 0.0004, 0)$$

此时可先放大或归一化方便后续计算; 之后按照方案1计算。

方案3: 根据高温、等布居差的近似分析, 得到初始布局数信息。

各个能级的能量差相同, 且温度属于高温近似, 远超过能级能量差。此时可以近似认为布局差为等差数列。

此时系统初始状态可以近似为(3/6, 2/6, 1/6, 0/6)。之后按照方案1计算。

10-4 (25分)

10-4-1 (5分)

本小问可直接利用玻尔兹曼分布计算, 也可先做近似处理后计算。

直接解法:

$$P_0 = \frac{1}{\sum_n \exp(-E_n/k_B T)} > 0.99$$

公式正确, 得1分。

$$\Delta E > 2.6832 \times 10^{-22} \text{ J}$$

ΔE 结果, 得2分; 从 ΔE 得到 B , 得1分; 近似时必须进一位得1分。

$$B > \frac{\Delta E}{h\nu_e} = \frac{2.6832 \times 10^{-22} \text{ J}}{6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}^{-1} \times 28.025 \text{ GHz T}^{-1}} = 14.45 \text{ T} \approx 14.5 \text{ T}$$

近似解法:

纯态要求温度极低, 此时可近似认为除第一激发态外, 更高的激发态没有布居。

即 $P_0 > 0.99$ 、 $P_1 < 0.01$ 。

近似分析, 得1分。

$$P_0 = \frac{1}{1 + \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)} > 0.99$$

公式正确, 得1分。

$$\Delta E > 2.6786 \times 10^{-22} \text{ J}$$

ΔE 结果, 得1分。

$$B > -\frac{\Delta E \nu}{h\nu_e} = \frac{2.6786 \times 10^{-22} \text{ J}}{6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}^{-1} \times 28.025 \text{ GHz T}^{-1}} = 14.42 \text{ T} \approx 14.5 \text{ T}$$

从 ΔE 得到 B , 得1分; 近似时必须进一位得1分。

10-4-2 (公式1分、结果2分, 共3分)

$$\ln \frac{p_1}{p_2} = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln \frac{100.000}{p_2} = -\frac{82.9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} \left(\frac{1}{4.22 \text{ K}} - \frac{1}{2.00 \text{ K}} \right)$$

$$p_2 = 6.03 \text{ kPa}$$

10-4-3 (11分)

GGG: 摩尔质量为 $1012.5 \text{ g mol}^{-1}$ (1分)

$$\Delta S = 3N_A k_B \ln 8 = 51.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 0.0512 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1} = 0.363 \text{ J cm}^{-3} \text{ K}^{-1}$$

(标准熵过程1分、结果1分, 质量熵1分、体积熵1分)

C_{60}N : 摩尔质量为 $734.61 \text{ g mol}^{-1}$, 密度 1.730 g cm^{-3}

(摩尔质量1分、 C_{60}N 密度1分)

$$\Delta S = N_A k_B \ln 4 = 11.5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 0.0157 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1} = 0.0271 \text{ J cm}^{-3} \text{ K}^{-1}$$

(标准熵过程1分、结果1分, 质量熵1分、体积熵1分)

10-4-4 (6分)

过程	①	②	③	④
ΔS	0	负	0	正
Q	0	负	0	正
ΔM	正			负

ΔS 与 Q 每个物理量判断全对得2分, 错一个得1分, 错更多不得分
 ΔM 每个1分