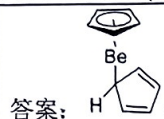


# 第38届中国化学奥林匹克(决赛)第二场参考答案

(2024年10月27日13:00~17:00)

## 第1题 (11分) 铍类化合物的结构和性质

1-1-1 画出  $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  的结构:



答案: ; 其他答案不得分, 2分

1-1-2 解释  $^1\text{H}$  和  $^{13}\text{C}$  NMR 图谱为何均只有一个信号峰。

答案: 这是由两个快速重排引起的: 1. 与铍连接的  $\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5$  可以快速发生 1,5- $\sigma$  迁移 (1分); 2.  $\eta^5$  和  $\eta^1$  反演交换; 或者答两个五元环可以互换 (1分), 共 2分。

1.2.1 确定此反应的氧化剂。

答案:  $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ; 共 1分

1-2-2-1 Be 氧化态高的是 \_\_\_\_\_;

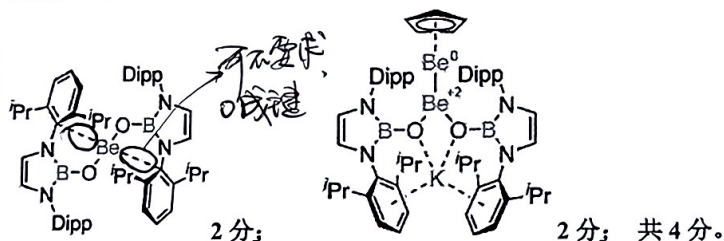
答案:  $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ , 1分

1-2-2-2 Be-C $_5\text{H}_5$  的键长更长的是 \_\_\_\_\_。

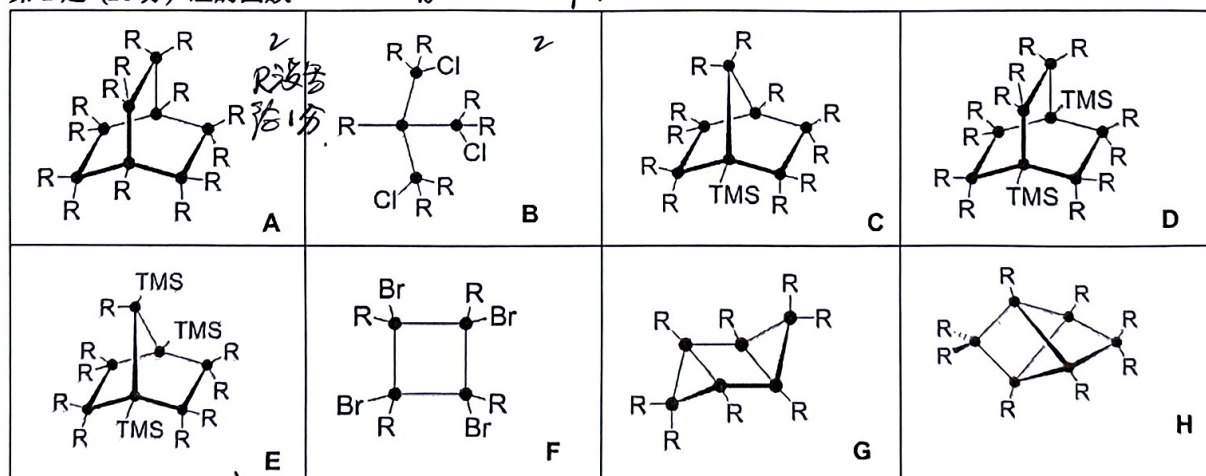
答案:  $\text{Be}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ , 1分

1-3 画出 **B** 的结构, 并确定 **A** 中铍的氧化态。

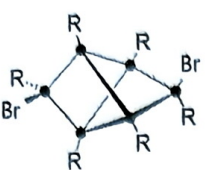
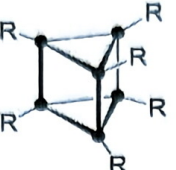
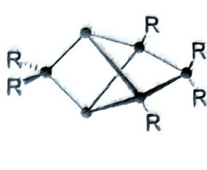
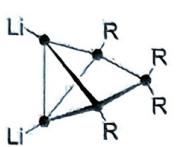
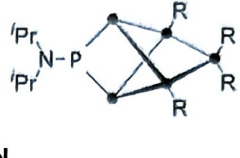
答案: **B**:



## 第2题 (28分) 硅的团簇



6种化学环境

|                                                                                             |                                                                                            |                                                                                             |                                                                                              |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|
|  <p>I.</p> |  <p>J</p> |  <p>K</p> |  <p>L</p> |
|  <p>M</p>  |  <p>M</p> |  <p>N</p> | <p>每个 2 分, 环状骨架正确给 1 分, 取代基完全正确给 1 分, 其他答案不得分 (K、L、N 中没有与 R 相连的 Si 原子之间有连线就不得分), 共 8 分。</p>  |

### 第 3 题 (30 分) 同位素

3-1 若  $\text{H}_2$  分子的振动频率为  $4400\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{HI}$  的振动频率为  $2310\text{ cm}^{-1}$ , 计算  $\text{HD}$  与  $\text{DI}$  分子的振动频率 (单位:  $\text{cm}^{-1}$ )。

|                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>答案: <math>\mu_{\text{HH}} = \frac{m_{\text{H}}m_{\text{H}}}{m_{\text{H}}+m_{\text{H}}} = \frac{m_{\text{H}}}{2} = 0.5040</math>, <math>\mu_{\text{HD}} = \frac{m_{\text{H}}m_{\text{D}}}{m_{\text{H}}+m_{\text{D}}} = \frac{1.008 \times 2.014}{1.008+2.014} = 0.6718</math></p>           |
| <p><math>\tilde{\nu}_{\text{HD}} = \nu_{\text{HH}} \sqrt{\mu_{\text{HH}}/\mu_{\text{HD}}} = 4400 \times \sqrt{0.5040/0.6718} = 3811\text{ cm}^{-1}</math> (计算式正确 1 分, 答案 1 分)</p> <p>同理</p>                                                                                                   |
| <p><math>\mu_{\text{HI}} = \frac{m_{\text{H}}m_{\text{I}}}{m_{\text{H}}+m_{\text{I}}} = \frac{1.008 \times 126.9}{1.008+126.9} = 1.000</math>, <math>\mu_{\text{DI}} = \frac{m_{\text{D}}m_{\text{I}}}{m_{\text{D}}+m_{\text{I}}} = \frac{2.014 \times 126.9}{2.014+126.9} = 1.983</math></p> |
| <p><math>\tilde{\nu}_{\text{DI}} = \nu_{\text{HI}} \sqrt{\mu_{\text{HI}}/\mu_{\text{DI}}} = 2310 \times \sqrt{1.000/1.983} = 1640\text{ cm}^{-1}</math> (计算式正确 1 分, 答案 1 分)</p> <p>如果原子量使用 <math>\text{H}=1</math>, <math>\text{D}=2</math> 计算, 整体再扣 1 分, 扣完为止。本问共 4 分</p>                    |

3-2-1 利用所给数据和 3-1 的结果, 估算该反应的焓变 (单位:  $\text{kJ mol}^{-1}$ )。

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>解: 反应 <math>\text{H}_2(\text{g}) + \text{DI}(\text{g}) = \text{HD}(\text{g}) + \text{HI}(\text{g})</math> 的焓变</p>                                                                                                                                                                                                                    |
| <p><math>\Delta_r H_m = \sum_i \text{BD}_{\text{反应物}} - \sum_j \text{BD}_{\text{产物}} = \text{BD}_{\text{H}_2} + \text{BD}_{\text{DI}} - \text{BD}_{\text{HD}} - \text{BD}_{\text{HI}} = (E_{\text{HD}}^{\circ} - E_{\text{HH}}^{\circ}) + (E_{\text{HI}}^{\circ} - E_{\text{DI}}^{\circ})</math> 2 分, 符号错误不得分</p>                       |
| <p>振动频率为 <math>\tilde{\nu}</math> (单位: <math>\text{cm}^{-1}</math>) 的简谐振子零点能量 (单位: <math>\text{kJ mol}^{-1}</math>) 为</p>                                                                                                                                                                                                               |
| <p><math>E^{\circ}(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = \frac{1}{2} \cdot h\nu \cdot N_A = \frac{1}{2} \cdot hc\tilde{\nu} \cdot N_A = \frac{1}{2} \cdot 6.626 \times 10^{-34} \cdot 2.998 \times 10^{10} \cdot 6.022 \times 10^{23} / 1000 \cdot \tilde{\nu}</math></p> <p><math>= 0.005981(\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1})</math> (2 分)</p> |
| <p><math>\Delta_r H_m = (E_{\text{HD}}^{\circ} - E_{\text{HH}}^{\circ}) + (E_{\text{HI}}^{\circ} - E_{\text{DI}}^{\circ}) = 0.005981 \times [(3811 - 4400) + (2310 - 1640)] = 0.485(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})</math></p> <p>(2 分)</p>                                                                                            |
| <p>也可先计算各分子的零点能</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| <p>1mol <math>\text{HD}</math>、<math>\text{H}_2</math> 的零点能分别为</p>                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| <p><math>E_{\text{HD}}^{\circ} = \frac{1}{2} N_A h\nu_{\text{HD}} = \frac{1}{2} \times 6.022 \times 10^{23} \times 6.626 \times 10^{-34} \times 2.998 \times 10^{10} \times 3811 (\text{J mol}^{-1}) = 22.795\text{ kJ mol}^{-1}</math></p>                                                                                             |
| <p><math>E_{\text{HH}}^{\circ} = \frac{1}{2} N_A h\nu_{\text{HH}} = \frac{1}{2} \times 6.022 \times 10^{23} \times 6.626 \times 10^{-34} \times 2.998 \times 10^{10} \times 4400 (\text{J mol}^{-1}) = 26.318\text{ kJ mol}^{-1}</math></p>                                                                                             |
| <p>1mol <math>\text{HI}</math>、<math>\text{DI}</math> 的零点能分别为</p>                                                                                                                                                                                                                                                                       |

$$E_{\text{HI}}^{\circ} = \frac{1}{2} N_A h \nu_{\text{HI}} = \frac{1}{2} \times 6.022 \times 10^{23} \times 6.626 \times 10^{-34} \times 2.998 \times 10^{10} \times 2310 \text{ (J mol}^{-1}\text{)} = 13.817 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$E_{\text{DI}}^{\circ} = \frac{1}{2} N_A h \nu_{\text{DI}} = \frac{1}{2} \times 6.022 \times 10^{23} \times 6.626 \times 10^{-34} \times 2.998 \times 10^{10} \times 1640 \text{ (J mol}^{-1}\text{)} = 9.809 \text{ kJ mol}^{-1}$$

因此，反应  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{DI}(\text{g}) = \text{HD}(\text{g}) + \text{HI}(\text{g})$  的焓变

$$\Delta_r H_m = \sum_i \text{BD}_{\text{反应物}} - \sum_j \text{BD}_{\text{产物}} = \text{BD}_{\text{H}_2} + \text{BD}_{\text{DI}} - \text{BD}_{\text{HD}} - \text{BD}_{\text{HI}}$$

$$= (E_{\text{HD}}^{\circ} - E_{\text{HH}}^{\circ}) + (E_{\text{HI}}^{\circ} - E_{\text{DI}}^{\circ}) = 22.795 - 26.318 + 13.817 - 9.809 = 0.485 \text{ kJ mol}^{-1}$$

本问共 6 分。

参考给分方案： $\Delta_r H_m$  与零点能关系正确：2 分； $\text{cm}^{-1}$  与  $\text{kJ mol}^{-1}$  换算系数表达式正确：2 分；最终答案正确（0.484-0.485），2 分；不要求有效数字。

3-2-2 估算极高温下该反应的平衡常数：

答案： $\ln K = -\Delta_r H_m / RT + \Delta_r S_m / R$  (\*) (1 分)

气体可视为理想气体，双分子理想的热容相同，等分子反应，焓变为常数。(1 分)

在极高温  $T$  时，(\*) 的右式中的第一项趋近于零， $\ln K$  趋近于  $\Delta_r S_m / R$  (1 分)

反应前后微观状态数增加，体现在  $\text{HD}(\text{l})$  的  $\Omega = 2$ ，有  $\Delta_r S_m = N_A k_B \ln \Omega = R \ln 2$  (1 分)

此时  $K = 2$ 。(1 分)；共 5 分

3-2-3 估算接近 0 K 时该反应的平衡常数。

答案：温度  $T$  趋近于 0 时，焓变约等于零点能的差值，为正数。(2 分)

因此  $\ln K$  趋近于  $-\infty$ ，此时  $K = 0$ 。(1 分)；共 3 分

3-3-1 定性判断该反应是焓驱动还是熵驱动？简要解释原因。

答案：熵驱动。(1 分)

O-H, O-D 数目反应前后不变，焓变近似为零。(1 分)；产物对称性减小，熵增加(1 分)。

因此为熵驱动反应。共 3 分

3-3-2 将 80.00 mL 水和 20.00 mL 重水在 298 K 下混合，计算各物种的平衡浓度（假设液体混合过程体积具有加和性，发生反应前后体积不变）。

答案：混合后、反应前，水和重水的浓度分别为：

$$c(\text{H}_2\text{O}) = (80.00 \times 0.997 / 18.016) / 0.1 = 44.27 \text{ mol L}^{-1} \quad 1 \text{ 分}$$

$$c(\text{D}_2\text{O}) = (20.00 \times 1.104 / 20.028) / 0.1 = 11.02 \text{ mol L}^{-1} \quad 1 \text{ 分}$$

设平衡体系中  $\text{HOD}(\text{l})$  的平衡浓度为  $2x \text{ mol L}^{-1}$ ，有：

$$\begin{array}{ccccccc} \text{H}_2\text{O}(\text{l}) & + & \text{D}_2\text{O}(\text{l}) & = & 2\text{HOD}(\text{l}), & K^{\circ} = 3.86 \\ 44.27 - x & & 11.02 - x & & 2x \end{array}$$

$$K^{\circ} = (2x)^2 / [(44.27 - x)(11.02 - x)] = 3.86 \quad 1 \text{ 分}$$

解得  $x = 8.773 \text{ mol L}^{-1}$

故平衡体系中：

$$[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = 44.27 - 8.773 = 35.5 \text{ mol L}^{-1} \quad (1 \text{ 分})$$

$$[\text{D}_2\text{O}(\text{l})] = 11.02 - 8.773 = 2.25 \text{ mol L}^{-1} \quad (1 \text{ 分})$$

$[\text{HOD(l)}] = 2 \times 8.773 = 17.5 \text{ mol L}^{-1}$  (1分) ; 共6分  
共6分, 有效数字不是3位扣1分。

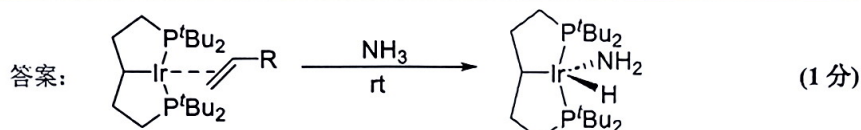
3-4 判断电解过程中哪个电极 (阴极、阳极) 处  $\text{HOD(l)}$  的浓度更高, 并给出合适的解释。

答案: 阴极附近  $\text{HOD(l)}$  的浓度更高。 (1分)

阴极发生还原反应, (1分)  $\text{H}^+/\text{H}_2$  电极电势更正,  $\text{H}_2$  优先析出(1分)。共3分

#### 第4题 (35分) N-H 键的活化

4-1-1 确定反应前后金属 Ir 的氧化数, 并画出产物的结构式。



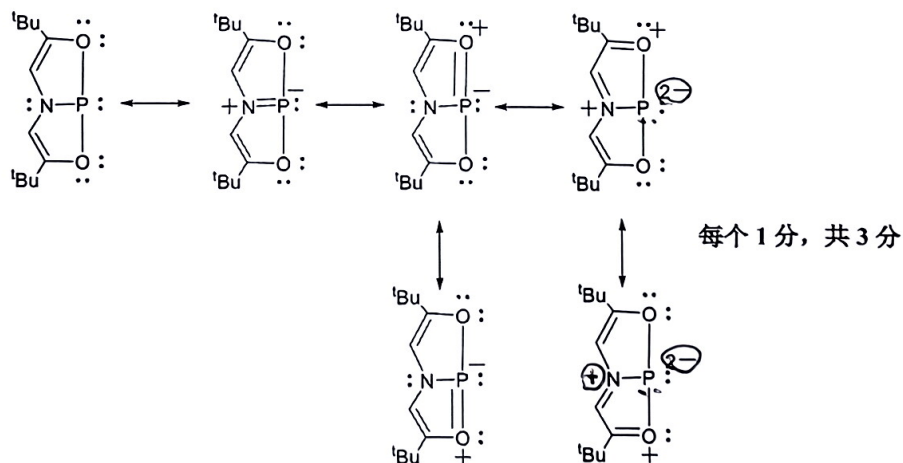
Ir 的氧化数为 +1, 发生氧化加成反应后, 其氧化数变为 +3。 (2分); 共3分。

4-1-2 B 也可以活化  $\text{NH}_3$  中 N-H 键。确定产物中 Zr 的氧化数, 判断在此过程中金属 Zr 的价态是否有变化。

答案: +4 (1分), 没有 (1分)。 (2分)

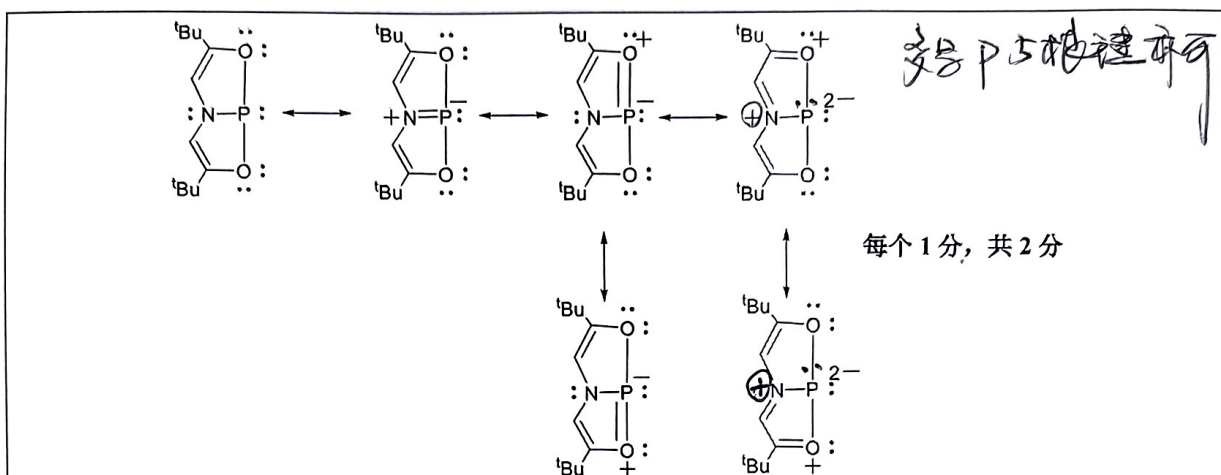
4-2-1 画出当 P 的形式电荷为-1 时化合物 C 所有稳定的共振结构, 并标出所有形式电荷。

答案: P 的形式电荷为-1 时:



4-2-2 画出当 P 的形式电荷为-2 时化合物 C 所有稳定的共振结构, 并标出所有形式电荷。

答案: P 的形式电荷为-2 时:



4-2-3 C 与  $\text{NH}_3$  反应后的产物为 D。D 中 P 的氧化数为 +5，写出 D 中 P 原子的配位几何结构。

答案：三角双锥，1分，2分

4-3-1 通过计算判断金属 M 为何种元素。

答案：依题意可知， $\text{P}^{\text{h}}\text{TPy}$  为三齿螯合配体，会与  $\text{M}(\text{THF})_3\text{Cl}_3$  发生取代反应。

$\text{M}(\text{THF})_3\text{Cl}_3$  中的氧化数为 +3，而  $\text{P}^{\text{h}}\text{TPy}$  和 THF 均为中性配体，且不存在桥联的可能，题目中未出现氧化剂或还原剂，可推知产物中仍含有 3 个  $\text{Cl}^-$ ，可假设产物  $\text{M}(\text{P}^{\text{h}}\text{TPy})\text{Cl}_3$ ，设的原子量为  $M_r$ ，列方程如下：

$$\text{C}\% = \frac{21 \times 12.01}{309.37 + M_r} \times 100\% = 49.29\%$$

$$\text{H}\% = \frac{15 \times 1.008}{309.37 + M_r} \times 100\% = 2.95\%$$

$$\text{N}\% = \frac{3 \times 14.01}{309.37 + M_r} \times 100\% = 8.21\%$$

可计算得出  $M_r = 95.98, 96.83, 96.22$ , (2分)

结合题目中所给出的磁矩可推出金属元素 M 为 Mo, (2分)

(此处只需要有正确的计算过程，能推出是 Mo 元素即得 4 分；共 4 分。)

4-3-2 写出产物 G 的分子式，确定金属中心的价电子构型，并计算反应产率。

答案： $[(\text{P}^{\text{h}}\text{TPy})(\text{PPh}_2\text{Me})_2\text{Mo}(\text{Cl})]$ , (2分)，其他答案不得分

$4d^5$ , (2分)，其他答案不得分

产率计算过程，由题意可知配体  $\text{PPh}_2\text{Me}$  略微过量，所以以 C 作为计算标准：

$$\text{产率} = \frac{0.429}{0.977 \times D \text{ 的分子量}} \times 100\% = \frac{0.429}{0.977 \times 842.15} \times 100\% = 52\%, (2分)。$$

共 6 分

4-3-3 写出配合物 H 和 I 阳离子的化学式，确定 I 中金属中心的氧化数。

答案：H:  $[(\text{P}^{\text{h}}\text{TPy})(\text{PPh}_2\text{Me})_2\text{Mo}(\text{NH}_3)]^+$ ; 2分; I:  $[(\text{P}^{\text{h}}\text{TPy})(\text{PPh}_2\text{Me})_2\text{Mo}(\text{NH}_2)]^+$ , (2分)

成分和电荷都正确才得分

+2, (2分)，其他答案不得分；

共 6 分

4-3-4 计算以 THF 为溶剂时，H 中 N-H 键的解离吉布斯自由能。

答案：由已知条件，



$$E_1^\ominus = \varphi_1^\ominus - \varphi_{H_2/H^+}^\ominus = -0.556 \text{ V} ,$$

$$\Delta G_{m,1}^\ominus = -zE_1^\ominus F = 96485 \times 0.556 \text{ J mol}^{-1} = +53.65 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (1 分)}$$



$$K_2^\ominus = 10^{-pK_a} ,$$

$$\Delta G_{m,2}^\ominus = -RT \ln K_2^\ominus = (RT \ln 10) pK_a = 5.71 \times 3.6 \text{ kJ mol}^{-1} = 20.56 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (1 分)}$$

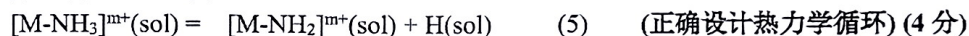


$$\Delta G_{m,3}^\ominus = 203.3 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\Delta G_{m,4}^\ominus = 21.42 \text{ kJ mol}^{-1}$$

反应 (2) - (1) + (3) + (4) 得反应(5)



$$\text{因此 } \Delta G_{m,5}^\ominus = \Delta G_{m,2}^\ominus - \Delta G_{m,1}^\ominus + \Delta G_{m,3}^\ominus + \Delta G_{m,4}^\ominus = 20.56 - 53.65 + 203.3 + 21.42 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$= 191.63 \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$$

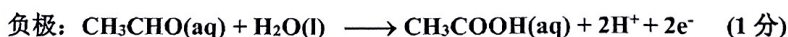
(2 分) 共 8 分

$E^\ominus$  和  $pK_a$  计算吉布斯自由能的计算式各 1 分，共 2 分；热力学循环 4 分(设计有错就不得分)；结果 2 分。

#### 第 5 题 (37 分) 乙醇代谢中的反应

5-1 答案：电池表示式：  $-) \text{Pt} | \text{CH}_3\text{CHO}(\text{aq}), \text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) || \text{Rib}(\text{aq}), \text{RibO}(\text{aq}) | \text{Pt} (+)$  (2 分)

其中未写双竖线扣 1 分；未写惰性电极：1 分；逗号错误扣 1 分。正、负极位置写反不扣分。



电极反应式正确，但未正确标明正、负极，扣 1 分；共 4 分

5-2 答案：电池总反应为  $\text{RibO}(\text{aq}) + \text{CH}_3\text{CHO}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Rib}(\text{aq}) + \text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) \quad (*)$

与氢离子的浓度没有关系，因此，

$$E^\ominus = E^\oplus = \varphi_+^\oplus - \varphi_-^\oplus = -0.21 \text{ V} - (-0.60 \text{ V}) = 0.39 \text{ V} \quad (2 \text{ 分})$$

(说明“总反应与氢离子浓度无关”，因此生化标准态和化学标准态下，电动势相等给 1 分；后续正确计算给 1 分。公式中标准号没写扣 1 分)

$$-RT \ln K^\circ = \Delta G_m^\circ = -zE^\circ F$$

$$K^\circ = \exp\left(\frac{zE^\circ F}{RT}\right) = \exp\left(\frac{2 \times 0.39 \times 96485}{8.3145 \times 298.15}\right) = 1.5 \times 10^{13} \quad (2 \text{ 分})。标准反应吉布斯自由能变化和标准电池电$$

动势的标准号没写扣 1 分；平衡常数可以不带标准号。)；共 4 分

5-3 答案：根据 5-2 的结果，反应几乎可以进行到底(1 分)。反应未能发生的原因，是动力学因素，具体来说，乙醛要被氧化，会涉及双键的断裂，即反应的活化能较大(1 分)。(热力学和动力学解释各 1 分) 共 2 分

5-4-1 推导有序顺序机理对应的酶促反应动力学方程。

答案：A. 对有序顺序机理，有

$$[E]_0 = [E] + [ES_1] + [ES_1S_2] \quad (1 \text{ 分}) \quad \text{物料守恒 1 分}$$

$$[E]_0 = [E] + \frac{[E][S_1]}{K_{M1}} + \frac{[ES_1][S_2]}{K_{M12}} \quad (1 \text{ 分}) \quad \text{米氏常数公式 1 分}$$

$$[E]_0 = [E] + \frac{[E][S_1]}{K_{M1}} + \frac{[E][S_1][S_2]}{K_{M1}K_{M12}} \quad (1)$$

$$\text{由 (1) } [E] = \frac{[E]_0}{1 + \frac{[S_1]}{K_{M1}} + \frac{[S_1][S_2]}{K_{M1}K_{M12}}}$$

$$\text{最后一步是速控步, } r = k_2[ES_1S_2] = k_2 \frac{[E][S_1][S_2]}{K_{M1}K_{M12}} = k_2 \frac{[E]_0}{1 + \frac{[S_1]}{K_{M1}} + \frac{[S_1][S_2]}{K_{M1}K_{M12}}} \frac{[S_1][S_2]}{K_{M1}K_{M12}}$$

$$= k_2[E]_0 \frac{[S_1][S_2]}{K_{M1}K_{M12} + K_{M12}[S_1] + [S_1][S_2]} \quad (2 \text{ 分}) \quad \text{使用游离酶的浓度不给分。}$$

4 分，速率方程正确，有合理的推导过程，均可给 4 分；

5-4-2 推导随机顺序机理对应的酶促反应动力学方程。

答案：对随机顺序机理，有

$$[E]_0 = [E] + [ES_1] + [ES_2] + [ES_1S_2] \quad (1 \text{ 分}) \quad \text{物料守恒 1 分}$$

$$[E]_0 = [E] + \frac{[E][S_1]}{K_{M1}} + \frac{[E][S_2]}{K_{M2}} + \frac{[E][S_1][S_2]}{K_{M1}K_{M12}} \text{ 或 } \frac{[E][S_2][S_1]}{K_{M2}K_{M21}} \quad (1) \quad (1 \text{ 分}) \quad \text{米氏常数公式 1 分}$$

$$\text{注：可以看到 } K_{M1}K_{M12} = K_{M2}K_{M21} \quad (2) \quad (1 \text{ 分})$$

$$\text{由 (1) } [E] = \frac{[E]_0}{1 + \frac{[S_1]}{K_{M1}} + \frac{[S_2]}{K_{M2}} + \frac{[S_1][S_2]}{K_{M1}K_{M12}} \text{ 或 } \frac{[S_2][S_1]}{K_{M2}K_{M21}}}$$

$$\text{最后一步是速控步, } r = k_2[ES_1S_2] = k_2 \frac{[E][S_1][S_2]}{K_{M1}K_{M12}}$$

$$= k_2 \frac{[E]_0}{1 + \frac{[S_1]}{K_{M1}} + \frac{[S_2]}{K_{M2}} + \frac{[S_1][S_2]}{K_{M1}K_{M12}} \text{ 或 } \frac{[S_2][S_1]}{K_{M2}K_{M21}}} \frac{[S_1][S_2]}{K_{M1}K_{M12}}$$

$$= k_2[E]_0 \frac{[S_1][S_2]}{K_{M1}K_{M12} + K_{M12}[S_1] + \left(\frac{K_{M1}K_{M12}}{K_{M2}}\right)[S_2] + [S_1][S_2]} \quad (3)$$

将 (2) 代入 (3) 中紫色部分, 有

$$r = k_2[E]_0 \frac{[S_1][S_2]}{K_{M1}K_{M12} + K_{M12}[S_1] + K_{M21}[S_2] + [S_1][S_2]} \quad (4)$$

$$\text{或 } = k_2[E]_0 \frac{[S_1][S_2]}{K_{M1}K_{M12} + \frac{K_{M2}K_{M21}}{K_{M1}}[S_1] + K_{M21}[S_2] + [S_1][S_2]} \quad (5) \quad (2 \text{ 分})$$

式(3)、(4)、(5)均为所求的酶促反应动力学方程, 写出任意一个, 本步均给 2 分。使用游离酶的浓度本步不

给分; 如没有正确推出(3)/(4)/(5), 但明确写出了  $K_{M1}K_{M12} = K_{M2}K_{M21}$ , 可得 1 分。

共5分, 速率方程正确, 有合理的推导过程, 均可给5分。

**5-5-1** 对有序顺序机理, 固定其中一个底物(如 $S_1$ )的浓度, 以 $1/r$ 对 $1/[S_2]$ 作图得到一组直线。利用5-4的结论, 推导这组直线的斜率、截距分别与底物浓度 $[S_1]$ 的关系式。

答案:

$$\text{双倒数作图公式为 } \frac{1}{r} = \frac{1}{k_2[E]_0} \frac{K_{M1}K_{M12} + K_{M12}[S_1] + [S_1][S_2]}{[S_1][S_2]}$$

$$\text{令 } r_{\max} = k_2[E]_0$$

$$\text{固定 } [S_1], \quad \frac{1}{r} = \frac{1}{r_{\max}} + \frac{1}{r_{\max}} \frac{K_{M1}K_{M12} + K_{M12}[S_1]}{[S_1]} \cdot \frac{1}{[S_2]}, \quad (2 \text{ 分}) \quad \text{公式变形为 } 1/r \sim 1/[S_2] \text{ 的形式 } 2 \text{ 分}$$

$$\text{以 } 1/r \sim 1/[S_2] \text{ 作图, 截距为常数 } \frac{1}{r_{\max}} \text{ 与 } [S_1] \text{ 无关,} \quad (1 \text{ 分}) \quad \text{截距与 } 1/[S_1] \text{ 的关系 } 1 \text{ 分}$$

斜率  $\frac{1}{r_{\max}} \frac{K_{M1}K_{M12} + K_{M12}[S_1]}{[S_1]}$  与  $1/[S_1]$  呈形如  $y = \frac{K_{M12}}{r_{\max}} + \frac{K_{M1}K_{M12}}{r_{\max}} \frac{1}{[S_1]}$  的(线性)关系,。(1分) 斜率与

$1/[S_1]$  的关系 1 分。

共 4 分, 公式变形 2 分, 两个关系各 1 分。

若作答为

固定  $[S_2]$ , 有  $\frac{1}{r} = \frac{1}{r_{\max}} \frac{K_{M12} + [S_2]}{[S_2]} + \frac{1}{r_{\max}} \frac{K_{M1}K_{M12}}{[S_2]} \cdot \frac{1}{[S_1]}$ , 以  $1/r \sim 1/[S_1]$  作图, 截距和斜率均与  $1/[S_2]$  呈线性

关系, 不给分)。本题中  $S_1$  和  $S_2$  不可替换!

**5-5-2** 对随机顺序机理, 固定其中一个底物(如  $S_1$ ) 的浓度, 以  $1/r$  对  $1/[S_2]$  作图得到一组直线。利用 **5-4** 的结论, 推导这组直线的斜率、截距分别与底物浓度  $[S_1]$  的关系式。

答案:

双倒数作图公式为  $\frac{1}{r} = \frac{1}{k_2[E]_0} \frac{K_{M1}K_{M12} + K_{M12}[S_1] + K_{M21}[S_2] + [S_1][S_2]}{[S_1][S_2]}$

令  $r_{\max} = k_2[E]_0$ , 固定  $[S_1]$ ,  $1/r \sim [S_2]$  的关系为

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{r_{\max}} \frac{K_{M21} + [S_1]}{[S_1]} + \frac{1}{r_{\max}} \frac{K_{M1}K_{M12} + K_{M12}[S_1]}{[S_1]} \cdot \frac{1}{[S_2]}$$

$$\frac{1}{r} = \frac{\frac{K_{M21}}{[S_1]} + 1}{r_{\max}} + \frac{\frac{K_{M1}K_{M12}}{[S_1]} + K_{M12}}{r_{\max}} \cdot \frac{1}{[S_2]} \quad (6) \quad (2 \text{ 分}) \quad \text{公式变形为 } 1/r \sim 1/[S_2] \text{ 的形式 } 2 \text{ 分}$$

可以看到斜率  $\frac{\frac{K_{M1}K_{M12}}{[S_1]} + K_{M12}}{r_{\max}}$  与截距  $\frac{\frac{K_{M21}}{[S_1]} + 1}{r_{\max}}$  均与另一底物  $S_1$  的浓度有关。

斜率与另一底物浓度的倒数  $1/[S_1]$  为形如  $y = \frac{K_{M1}K_{M12}}{r_{\max}} \cdot \frac{1}{[S_1]} + \frac{K_{M12}}{r_{\max}}$  的直线。(1分) 斜率与  $1/[S_1]$  的关系 1 分

截距对另一底物浓度的倒数  $1/[S_1]$  做图为形如  $y = \frac{K_{M21}}{r_{\max}} \cdot \frac{1}{[S_1]} + \frac{1}{r_{\max}}$  的直线。(1分) 截距与  $1/[S_1]$  的关系 1 分

共 4 分, 公式变形 2 分, 两个关系各 1 分。

注: 因随机顺序机理中,  $S_1$  与  $S_2$  是等价的, 因此,  $S_1$  与  $S_2$  互换, 截距、斜率的上述线性关系仍成立。

**5-6** 利用实验结果分析此反应遵从以上两种机理中的哪一个(不要求计算具体的动力学参数)?

答案:

固定  $\text{NAD}^+$  浓度,  $1/r \sim 1/[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]$  作线性回归, 有

(a)  $y=0.02118x+1.21579$   $[\text{NAD}^+]=0.050 \text{ mmol L}^{-1}$ ; (1 分)

(b)  $y=0.01263x+0.69862$   $[\text{NAD}^+]=0.100 \text{ mmol L}^{-1}$ ; (1 分)

(c)  $y=0.00723x+0.39965$   $[\text{NAD}^+]=0.250 \text{ mmol L}^{-1}$ ; (1 分)

(d)  $y=0.00449x+0.24986$   $[\text{NAD}^+]=1.000 \text{ mmol L}^{-1}$ ; (1 分)

若固定  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  浓度, 以  $1/r \sim 1/[\text{NAD}^+]$  作线性回归, 有

(i)  $y=1.38526 \times 10^{-4}x+0.56715$   $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]=0.03 \text{ mol L}^{-1}$ ; (1 分)

(ii)  $y=9.47254 \times 10^{-5}x+0.38055$   $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]=0.044 \text{ mmol L}^{-1}$ ; (1 分)

(iii)  $y=7.32141 \times 10^{-5}x+0.28643$   $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]=0.057 \text{ mmol L}^{-1}$ ; (1 分)

(iv)  $y=5.49033 \times 10^{-5}x+0.21667$   $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]=0.076 \text{ mmol L}^{-1}$ ; (1 分)

可见, 两种作图中, 截距均不是常数, 结合 5-5 中的结论, 反应机理为随机顺序机理。 (2 分)

共 10 分。8 个线性关系, 每个 1 分; 随机顺序机理的结论 2 分。

前述 8 个回归关系, 只固定其中一个浓度, 得到 4 个线性关系的话, 可给 4 分。但些结果不足以判断反应机理为随机顺序机理, 因此, 后续判断结论无论正确与否, 判断步骤仍给 0 分, 即总分为 4 分。

#### 第 6 题 (22 分) 高压 $\text{N}_2$ 和氮化物结构

6-1 答案: 立方体心/体心立方 (2 分)

$\text{N}_{10}$  结构中平行边中, 距离最短的为晶胞中体心 N 与顶点 N 原子之间的长度, 其长度为

$$\sqrt{3}a/2 = 2.991, \quad (1 \text{ 分})$$

$$\text{求得 } a = 3.454 (\text{\AA}). \quad (1 \text{ 分})$$

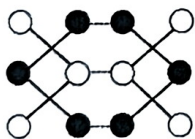
从所绘晶胞可知,  $\text{cg-N}$  的化学式为  $\text{N}_8$

$$\text{其密度 } \rho = 8 \times 14 / (\text{N}_\text{A} a^3) \quad (1 \text{ 分})$$

$$= 4.382 \text{ g/cm}^3 \quad (1 \text{ 分}) \quad \text{共 6 分。}$$

共 6 分, 点阵类型 2 分, 晶胞参数和密度, 计算式 1 分, 答案 1 分, 没有过程只有答案不给分。

6-2-1 答案:



(4 分)

共 4 分, 各原子位置正确 2 分, 实线虚线正确 2 分。如各类型原子相对位置正确, 但外围轮廓不是矩形扣 1 分; 如线型区分正确, 但实线短于虚线扣 1 分; 用其他形式的图形或线型表示只要能明确区分也得满分。其他答案不得分

6-2-2 答案: 据等效点的分数坐标, 二维层厚度为  $(1-y-y)b = (1-0.4011-0.4011) \times 6.534 = 1.292 (\text{\AA})$

二维层之间得空隙距离为:  $b/2 - 1.292 = 6.534/2 - 1.975 \text{\AA}$

共 3 分, 其中计算式正确 2 分, 答案 1 分。

6-3-1 答案: 18

(2 分)

6-3-2 答案: 层间最近的两个 N 原子之间的距离 =  $(1-z-z) \cdot 3h = (1-0.35-0.35) \times 3 \times = 2.07 (\text{\AA})$

(3

分)

共 3 分, 计算式正确 2 分, 答案 1 分。

6-3-3 答案:  $sp^2N$  配位数: 12 (2 分)

$sp^3N$  配位数: 4 (2 分) 共 4 分。

### 第 7 题 (24 分) 自旋化学

7-1 答案:

根据公式分子总自旋磁矩与总自旋量子数  $S$  之间关系式:

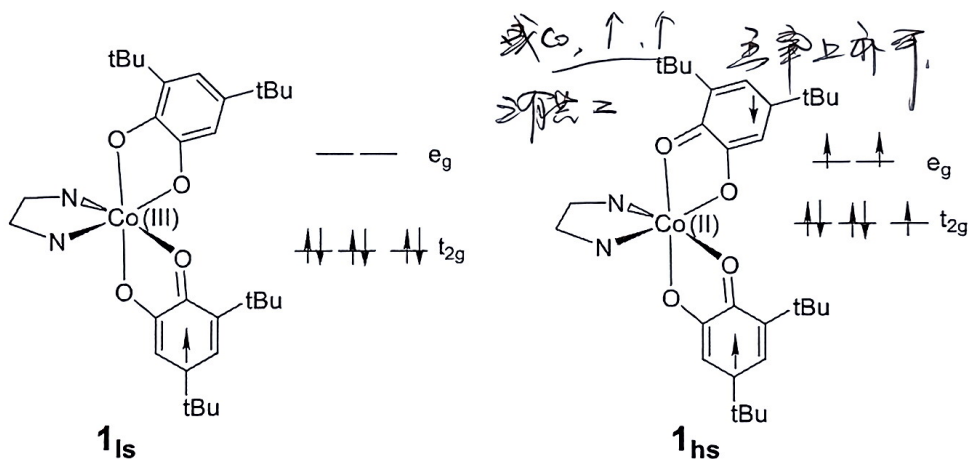
$$\mu = 2\sqrt{S(S+1)}\mu_B = \sqrt{n(n+2)}\mu_B, \text{ 依题意 1 中成单自旋电子数当为奇数。}$$

对于  $1_{ls}$ , 当取  $S = 1/2$ , 理论值  $\mu(1_{ls}) = 1.73 \mu_B$  与实测值  $1.93 \mu_B$  相近; (1 分)

对于  $1_{hs}$ , 当取  $S = 3/2$ , 理论值  $\mu(1_{hs}) = 3.87 \mu_B$ , 略低于实测值  $4.22 \mu_B$ 。(1 分)

共 2 分, 正确回答未成对电子数  $n = 1, 3$ , 但未写出  $S$ , 本小问得 1 分。

7-2 答案:



共 10 分。每个正确的结构式 5 分, 其中 DTBSQ 形态正确 1 分, Co 氧化态 1 分, Co 的 3d 能级分裂及电子排布情况 2 分, 配体电子自旋取向 1 分。

7-3 答案:

$1_{ls} \rightarrow 1_{hs}$ , Co-O、Co-N 配位键的键长均变长 (2 分),

因中心原子氧化态降低导致配键削弱 (1 分)。共 3 分, 写一个变长另一个变短的本题不得分。

7-4 答案:  $>$ ,  $>$ ; 各 1 分。本小问共 2 分

7-5 答案:

1 的实验磁矩:  $\mu(1) = 4.33[1_{hs}] + 1.92[1_{ls}]$

$[1_{hs}] + [1_{ls}] = 1$

$1_{ls} \rightleftharpoons 1_{hs}$  的平衡常数:  $K = [1_{hs}] / [1_{ls}] = (\mu(1) - 1.92) / (4.33 - \mu(1))$  得出正确的平衡常数表达式 (2 分)

计算不同温度下的平衡常数, 如下表

| $T/K$ | $1/T(K)$ | $\mu(1)/\mu_B$ | $K$    | $\ln K$ |
|-------|----------|----------------|--------|---------|
| 230   | 0.00435  | 2.07           | 0.0664 | -2.712  |
| 250   | 0.00400  | 2.41           | 0.2555 | -1.366  |
| 290   | 0.00345  | 3.61           | 2.35   | 0.8536  |
| 320   | 0.00312  | 4.09           | 9.04   | 2.202   |
| 350   | 0.00286  | 4.26           | 33.4   | 3.509   |

$\ln K$  对  $1/T$  作图, 线性拟合, 得  $\ln K = -4137.2/T + 15.208$

(4 分, 若未列出数据转化过程, 答案正确, 扣 2 分; 本问斜率在 -3965 ~ -4485, 截距在 +14.5 ~ +16.3 之间都算正确, 斜率和截距绝对值应同步变大或变小; 数值转化及形式正确, 但斜率截距超出范围扣 1 分)

转变温度时,  $K = [1_{hs}] / [1_{ls}] = 1$ , 求得  $T = 272 \text{ K}$  (1 分, 在 271 ~ 276 K 范围内均得满分)

共 7 分。得出正确的平衡常数表达式 2 分; 得出正确的  $\ln K \sim 1/T$  关系 4 分, 最终答案 1 分。若拟合结果和最终答案超出范围, 两步都要扣分。

#### 第 8 题 有机化学基本概念 (16 分)

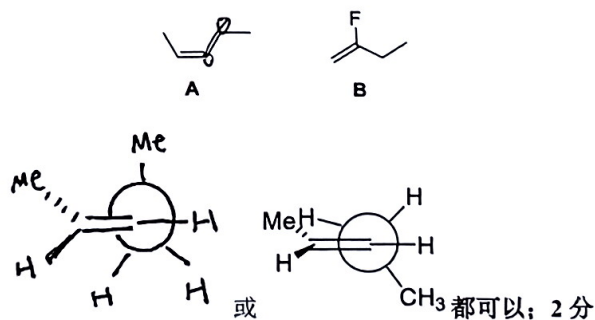
8-1 答案: a 和 d; 每个 1 分。对 1 个, 错 1 个, 0 分。  
本小问共 2 分。

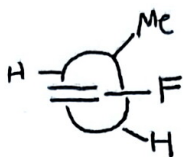
8-2-1 答案: b 和 d; 每个 1 分。  
本小问共 2 分。

8-2-2 答案: a, b, c 和 d; 对 2 个才能得 1 分, 对 4 个才能得 2 分, 错一个扣 1 分。  
本小问共 2 分。

8-3 答案: a, b, d 和 e; 对 2 个才能得 1 分, 对 4 个才能得 2 分, 错一个扣 1 分。  
本小问共 2 分。

8-4 答案:





2分, 共4分

8-5 答案:

B, 2分; 平伏键的超共轭效应, 和硫孤对电子对直立键的反键轨道

8-6 答案:

B, 2分。

### 第9题 碳正离子化学 (35分)

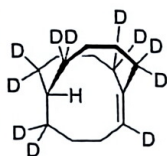
9-1 答案:

3, 1, 4, 2

1分, 错一个, 得0分。

9-2 答案:

11个, 1分



2分; 其他答案不得分, 共3分

9-3 答案:

A在强酸性介质中以  $HA^+$  形式存在, 共有三组氢 (1分),

化学位移从大到小的积分比为  $H_b:H_a:H_c = 12:12:1$  (2分) 共3分; 其他答案不得分

9-4 答案:

大小不等。



— Antibonding



— Nonbonding



++ Bonding

2分; 三个全对才能得满分, 错一个不给分。

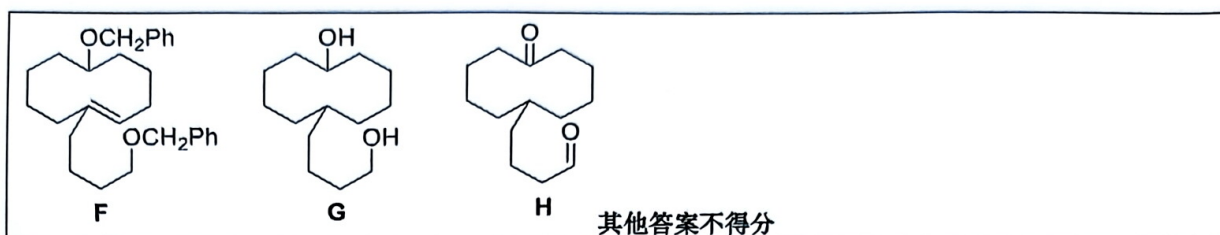
9-5 答案:

在三氟甲磺酸中质子解速率最快 2分

C为氢气 1分, 共3分; 其他答案不得分。

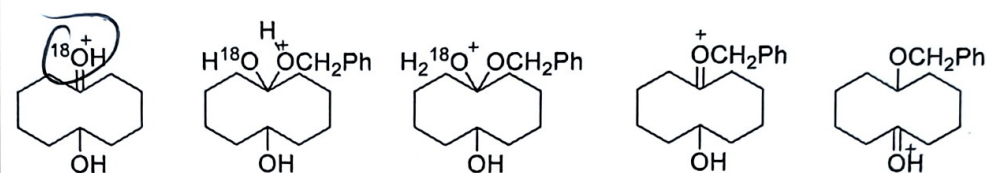
9-6-1 答案:

F、G和H的结构式分别为: 每个2分, 共6分



**9-6-2 答案:**

**D 到 E 的机理如下, 5 个中间体, 每个中间体各 2 分, 共 10 分:**



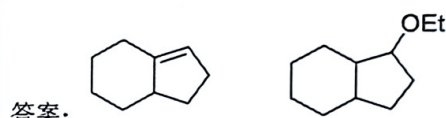
其他答案不得分,  $^{18}\text{O}$  未标或标错均不给分

**9-7-1**



结构 2 分 (OAc 直立键得 1 分), 正负号 1 分, 共 3 分

**9-7-2**

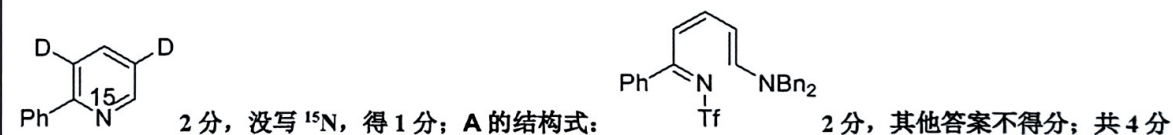


每个 2 分, 共 4 分, 其他答案不得分

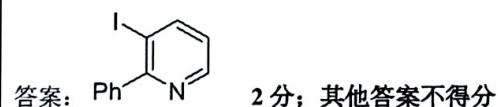
### 第 10 题 氮杂环的编辑化学 (33 分)

**10-1 答案:**

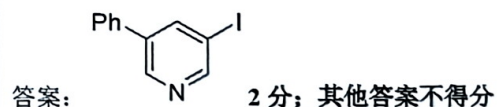
该产物的结构为:



**10-2-1**

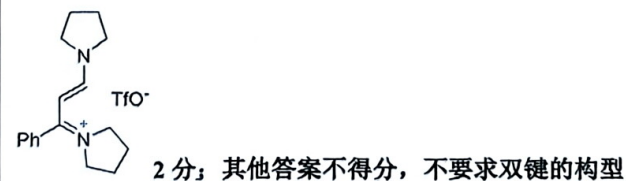


**10-2-2**

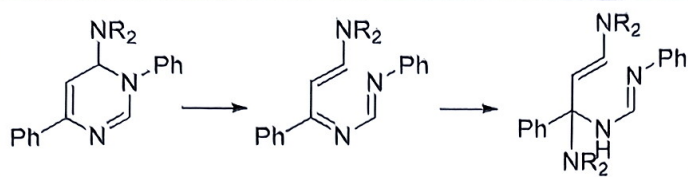


**10-3**

答案: **E** 的结构为 (2 分):

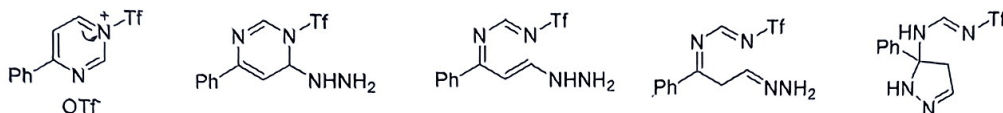


**E 的形成 (6 分):**



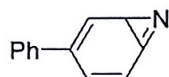
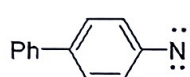
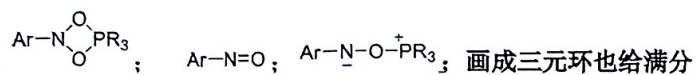
每个 2 分，共 6 分；其他答案不得分

10-4 答案：关键中体有 5 个：

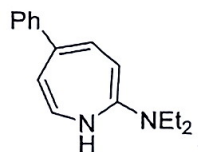
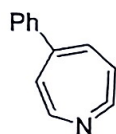


每个 2 分，共 10 分

10-5 答案：



注意氮杂三元环中双键的位置；位置错误不得分；



7 个，每个 1 分，共 7 分