

## 第 24 届全国高中学生化学竞赛理论试题

2011 年 1 月 7 日 厦门

- 本竞赛试题共 7 题，总分 100 分。竞赛时间 4 小时，迟到超过半小时者不得进考场，开始考试后 1 小时内不得离场。解答完毕，将试卷、答卷和草稿纸皆装入原信封，置于桌面，离开考场。
- 试卷和答卷已分别装订成册，不得拆散。所有解答必须写在答卷的指定位置，写于其他位置无效。
- 选手营员号写在答卷首页左边指定位置。
- 须用黑色墨水笔(或签字笔、圆珠笔)解答，用铅笔完成的解答(包括作图)无效。使用提供的草稿纸，不得携带任何其他纸张进入考场。
- 允许使用非编程计算器、直尺、橡皮等文具。使用涂改液或修正带修改的答卷无效。
- 不得将文具盒以及手机、小灵通、BP 机等通讯工具带入考场，违者将严肃处理。

## 第 1 题 (17 分)

钒是人体不可缺少的元素，Heyliger 等首次报道了偏钒酸钠显著降低糖尿病大鼠血糖的作用后，钒化学的研究得到了很大发展。钒及其化合物也广泛应用于特种钢、催化剂、颜料、染料、电子材料及防腐剂等等领域。

1-1 钒酸盐与磷酸盐结构相似。请画出  $\text{VO}_4^{3-}$ 、 $\text{H}_2\text{VO}_4^-$ 、 $\text{VO}_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$  和  $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$  的空间构型。

1-2 生理条件下的钒以多种氧化态存在，各种氧化态可以相互转化。通常细胞外的钒是 V(V)，而细胞内的钒是 V(IV)。研究表明，钒酸二氢根离子可与亚铁血红素(Mtrc- $\text{Fe}^{2+}$ )反应，写出该反应的离子方程式。

## 1-3

1-3-1 已知配合物  $[\text{VON}(\text{CH}_2\text{COO})_3]$  在水溶液中的几何构型是唯一的，画出它的空间构型图。

1-3-2 理论推测上述配合物分子在晶体中是有手性的，指出产生手性的原因。

1-4 钒酸钪晶体是近年来新开发出的优良双折射光学晶体，在光电产业中得到广泛应用。可以在弱碱性溶液中用偏钒酸铵和硝酸钪合成。写出以  $\text{Y}_2\text{O}_3$  与  $\text{V}_2\text{O}_5$  为主要原料合成钒酸钪的化学方程式。

1-5 若以市售分析纯偏钒酸铵为原料制备高纯钒酸钪单晶，需将杂质铁离子含量降至一定数量级。设每升偏钒酸铵溶液中含三价铁离子为  $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol}$ ，用  $0.01 \text{ mol dm}^{-3}$  的螯合剂除铁。

1-5-1 说明不采取使铁离子水解析出沉淀的方法除铁的理由。

1-5-2 通过计算说明如何选择螯合剂使偏钒酸铵含铁量降至  $10^{-30} \text{ mol dm}^{-3}$  以下。

配离子	$K^{\ominus}$
$[\text{Fe}(\text{edta})]^{2-}$	$2.1 \times 10^{14}$
$[\text{Fe}(\text{edta})]^{-}$	$1.7 \times 10^{24}$
$[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$	$2.0 \times 10^{21}$
$[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$	$1.3 \times 10^{14}$
沉淀	$K_{\text{sp}}$
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$8.0 \times 10^{-16}$
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$4.0 \times 10^{-38}$

## 第 2 题 (11 分)

通常认为固态格氏试剂  $\text{RMgX}$  中  $\text{Mg}$  的配位数为 4, 五配位的  $[\text{CH}_3\text{MgBr}(\text{thf})_3]$  ( $\text{thf}$  = 四氢呋喃) 为其特例。近年的研究发现, 在一些双齿配位的溶剂 (如 1,2-二甲氧基乙烷, 简记为 DME) 中, 固态格氏试剂可以六配位的形式存在, 形成通式为  $[\text{RMgA}(\text{dme})_2]$  ( $\text{R} = \text{Me}$ 、 $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{-}$ ;  $\text{A} =$  卤素离子或四氢呋喃 THF) 的八面体配合物, 此固态配合物低温下在某些溶剂中仍保持八面体构型, 它与醛的加成反应中, 有手性醇生成。

2-1 写出当  $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{A} = \text{THF}$  时, 在低温下  $\text{CH}_3\text{MgI}$  从 DME 中沉淀出来的固态格氏试剂的化学式。

2-2 画出 2-1 中固态格氏试剂的所有可能存在的异构体, 并用 *cis-*, *trans-* 标记几何异构体。

2-3 已知加成反应产物的对映体过量百分率为 22 %, 指出固态格氏试剂中哪种几何异构体是主要的, 简述理由。

## 第 3 题 (11 分)

尿磷是指尿中的全部无机磷酸盐, 尿中尿磷的正常值成人为  $22 \sim 48 \text{ mmol}/24\text{h}$ , 儿童为  $16 \sim 48 \text{ mmol}/24\text{h}$ 。某些疾病可引起尿磷升高, 而另一些疾病会使尿磷降低。在测定磷酸盐的分光光度法中, 大多是利用在酸性介质中磷酸盐与钼酸盐形成磷钼杂多酸的反应, 反应产物是黄色的, 又称磷钼黄。为提高灵敏度, 一般采用钼蓝法: 在温和条件下将磷钼黄还原为磷钼蓝 ( $\text{MoO}_2 \cdot 4\text{MoO}_3$ ) $_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 然后进行测定。一种测定尿磷 (原子量 30.97) 的方法如下: 尿液用钼 (VI) 处理, 生成磷钼复合物, 然后用 4-氨基-3-羟基-1-萘磺酸还原, 形成磷钼蓝, 其最大吸收波长为 690 nm。某患者 24 小时排尿总量 1270 ml, 今移取该尿液 1.00 ml 用钼试剂和 4-氨基-3-羟基-1-萘磺酸处理并稀释至 50.0 ml, 同法处理磷酸盐标准溶液系列, 以试剂空白溶液作参比, 在 690 nm 波长处测定吸光值, 结果如下:

测试溶液	吸光值
1.00 ppm P	0.205
2.00 ppm P	0.410

3.00 ppm P	0.615
4.00 ppm P	0.820
尿 样	0.625

3-1 该组测定数据符合一元线性回归方程  $y = bx + a$ ，计算该患者每天排出的磷有多少克。

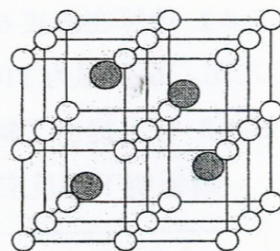
3-2 计算该尿液中磷酸盐的浓度 ( $\text{mmol L}^{-1}$ )。

3-3 写出在酸性介质中磷酸盐与钼酸铵生成磷钼黄的离子反应方程式。

3-4 写出用 4-氨基-3-羟基-1-萘磺酸将磷钼黄还原为磷钼蓝的反应式(有机物用结构式表示)。

#### 第 4 题 (12 分)

我国是世界稀土资源大国，徐光宪等提出的串级萃取理论，使我国稀土分离技术与生产工艺达到世界先进水平，稀土分离产品在世界市场的份额占 90%。右图为某稀土 A 氧化物晶体的立方晶胞。



4-1 晶胞中氧离子占据顶点、面心、棱心和体心位置，A 离子占据半数立方体空隙，请写出 A 氧化物的化学式和结构基元。

4-2 写出晶体中氧离子的配位数。

4-3 已知晶胞参数  $a = 545.5 \text{ pm}$ ，设 A 的摩尔质量为  $M_A$ ，计算晶体的理论密度。

4-4 计算 A-A 和 A-O 的间距。

4-5 若晶胞中一半 A 离子被 B 离子取代，请指出：

4-5-1 当两种离子统计分布时，晶体所属的点阵类型；

4-5-2 当两种离子有序分布 (A 的  $z = 3/4$ ，B 的  $z = 1/4$ ) 时，晶体所属的点阵类型。

4-6 若将 A 离子选为晶胞顶点，写出 A 氧化物晶胞中正负离子的分数坐标。

#### 第 5 题 (19 分)

血红蛋白 (Hb, 分子量 64000) 是运输  $\text{O}_2(\text{g})$  的载体。每个血红蛋白分子含 4 个血红素亚基，血红蛋白与氧结合后，便成为氧合血红蛋白  $\text{Hb}(\text{O}_2)_x$  ( $x = 1, 2, 3, 4$ )。实验表明，1 个血红蛋白分子可结合 4 个氧分子，其结合常数差别很大，结合第 1 个氧分子的结合常数最小，结合常数  $K_c(293.15\text{K}) = [\text{HbO}_2(\text{aq})]/[\text{Hb}(\text{aq})][\text{O}_2(\text{aq})] = 6.750 \times 10^4 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，而结合第 4 个氧分子的结合常数最大。

293.15 K 下， $\text{O}_2(\text{g})$  在血液中溶解的亨利常数  $k = 8.000 \times 10^4 \text{ kPa} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ；氧气的摩尔熵

$S_m^\ominus = 204.6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ； $\text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq})$   $\Delta_r H_m^\ominus = 7.50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ；

$\text{CO}_2(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g})$   $\Delta_v H_m^\ominus = 19.40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ；设  $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_v H_m^\ominus$  不随温度变化。

5-1 在 293.15 K 下，将含有 1.000 g Hb 的溶液放入一总热容 ( $C_p$ ) 为  $93.70 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$  的等压绝热微量量热计中，当充入足够的氧气后，Hb 全部氧合成  $\text{Hb}(\text{O}_2)_4$ ，测得体系温度升高  $0.028 \text{ }^\circ\text{C}$ 。计算每摩尔氧的平均结合焓。

5-2 估算  $\text{Hb(aq)} + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{HbO}_2(\text{aq})$  在 293.15 K 时的  $S_m^\ominus[\text{HbO}_2(\text{aq})] - S_m^\ominus[\text{Hb(aq)}]$ , 简要说明估算误差的来源。

5-3 为研制一种临床用的二氧化碳气敏电极 (由透气膜、 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的  $\text{NaHCO}_3$  溶液、pH 电极和外参比电极组成), 某研究人员从理论上探讨了二氧化碳的分压及温度变化对溶液 pH 的影响。

5-3-1 计算 298.15 K 下,  $\text{CO}_2(\text{g})$  平衡压力为 6.00 kPa 和 6.66 kPa 的电势差值;

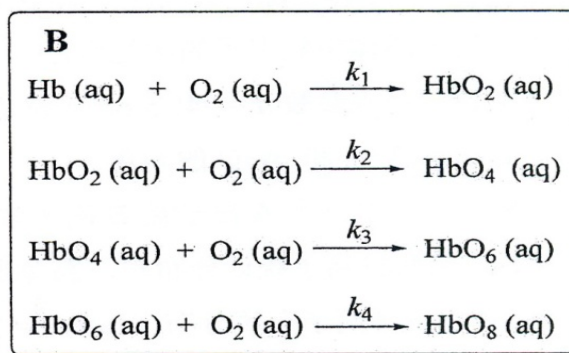
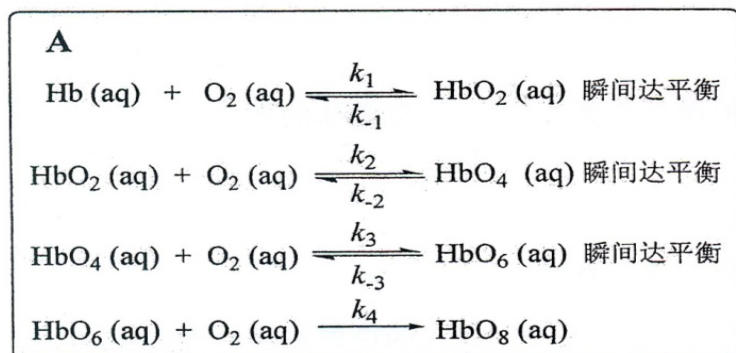
5-3-2 保持  $\text{CO}_2(\text{g})$  的分压不变, 温度升高, 写出有关公式并据此说明溶液 pH 如何变化。

5-4 在肺部的呼吸作用中, 氧合血红蛋白的生成速率为  $r = k[\text{Hb(aq)}][\text{O}_2(\text{aq})]$

5-4-1 计算在海拔 6000 m 的高山上人体血液中氧合血红蛋白的生成速率与海平面的生成速率之比。设体温为 310.15 K, 气体均为理想气体。

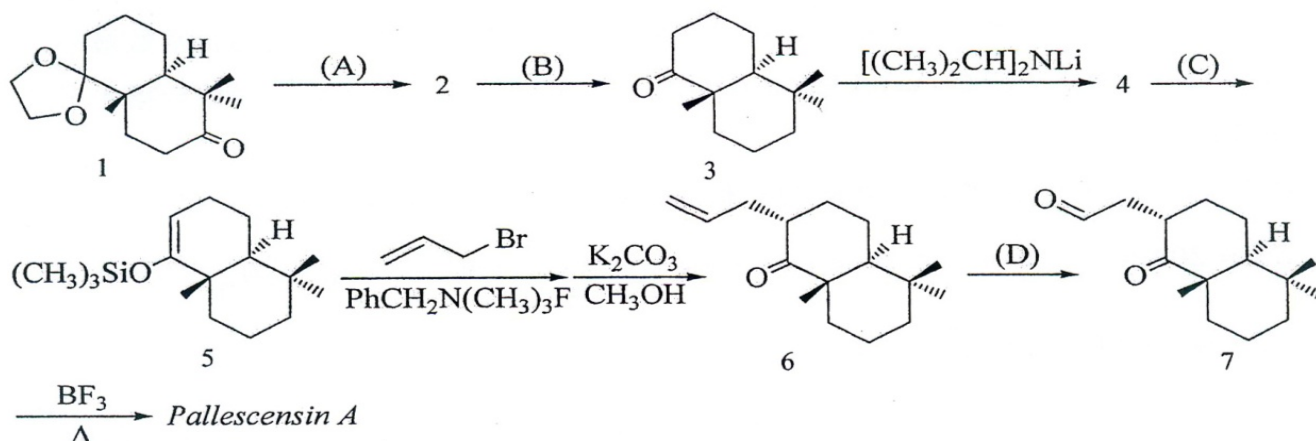
5-4-2 有人提出了氧合反应的两个机理

请证明下述反应机理何者更合理。



### 第 6 题 (13 分)

*Pallescensin A* ( $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}$ ) 是从海产海绵中分离得到的一种天然有机化合物, Smith 和 Mewshaw 报道了如下全合成方法:



6-1 请写出步骤(A)~(D)所需的试剂及必要的反应条件。

6-2 画出化合物 2 和 4 的立体结构式(用上图所示的虚线一楔线式表示)。

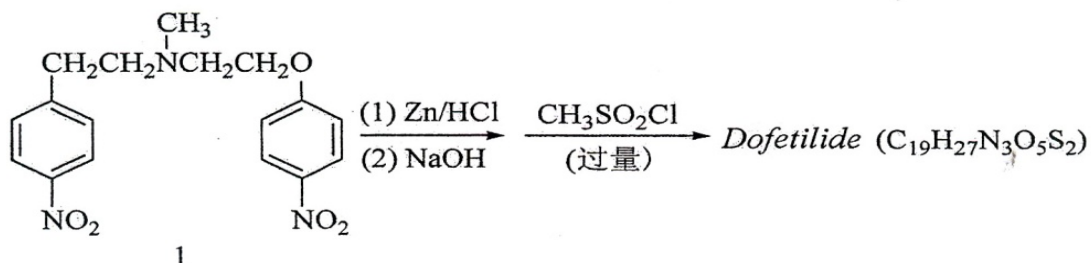
6-3 化合物 7 分子中含有几个不对称碳原子? 画出 7 的椅式构象表达式并标出各不对称碳原

子的构型 (用 *R/S* 标记)。

6-4 *Pallescensin A* 的红外光谱表明没有羰基的吸收峰, 请画出 *Pallescensin A* 的立体结构式(用虚线—楔线式表示)并用反应机理解释由 7 转化为 *Pallescensin A* 的反应 (写出两个关键中间体)。

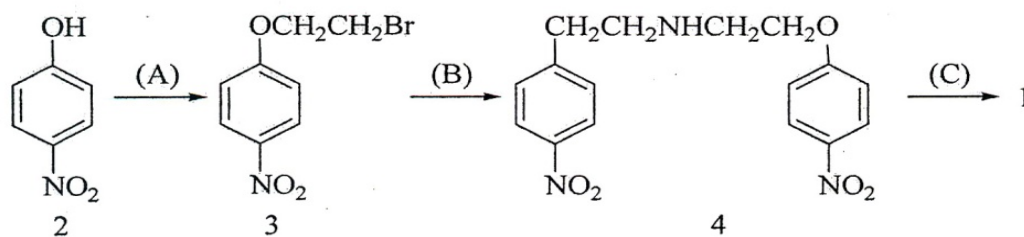
### 第 7 题 (17 分)

*Dofetilide* 是一种新的抗心律失常药物, 自 2000 年上市以来, 其合成一直受到人们的重视。在已报道的诸多合成路线中, 大多是经过化合物 1 进一步转化得到的:

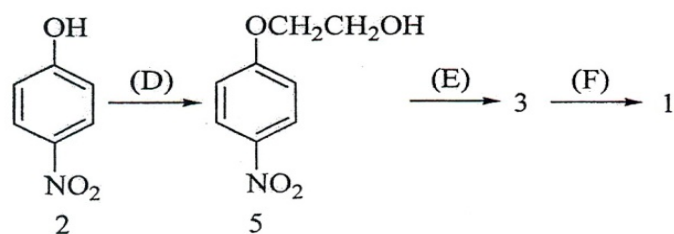


因此, 化合物 1 是合成 *Dofetilide* 的关键中间体, 文献报道的部分合成路线如下:

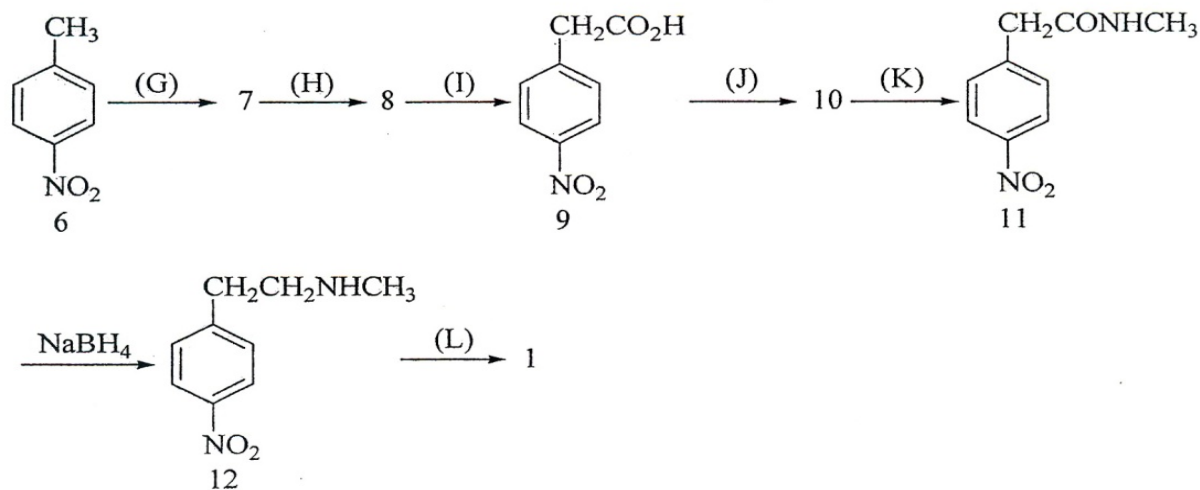
合成路线(1):



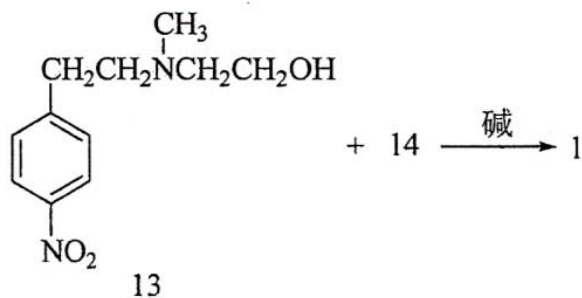
合成路线(2):



合成路线(3):



合成路线(4):



7-1 画出 *Dofetilide* 及上述合成路线中化合物 7, 8, 10, 14 的结构式。

7-2 请写出上述各合成路线中步骤 (A)~(L) 所需的试剂及必要的反应条件。

7-3 用系统命名法命名化合物 3 和 11。

7-4 以 2-(4-硝基苯基)乙醛为起始原料, 使用不超过 2 个碳原子的有机物和必要的无机试剂, 用不超过 5 步反应的方法合成化合物 13。

## 第 24 届全国高中学生化学竞赛理论答案更正及评分标准补充

2011 年 1 月 7 日 厦门

1-1

用共振论写出几个共振式共振的表达形式和用虚线表示不达一个键级的  $\pi$  键的表达形式的画法, 只要正确, 可得满分

1-4

碱的提供者为 NaOH 或  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  等强碱的均不得分。

2-1

可以将 C、H 等元素的个数写在一起表示, 但必须将内界与外界分别写出。若分别写出, 可得满分; 若没有分别写出, 得 1 分。

4-5-2

答出任何简单点阵均可得满分, 如四方简单、立方简单等。注: 实际上, 这样的晶体为正交简单点阵。

6-3

若写成该结构的对映体, 不对称碳原子数回答正确, 且手性碳的构型均与所写结构对应正确 (全为 R) 该问总共得 2 分。

6-4

7a、7b 结构写成其中的羟基氧或羰基氧向  $\text{BF}_3$  的形式并书写正确 (若标出形式电荷则应形式电荷的位置和数量同时表明正确) 亦可以得满分。

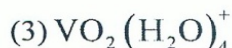
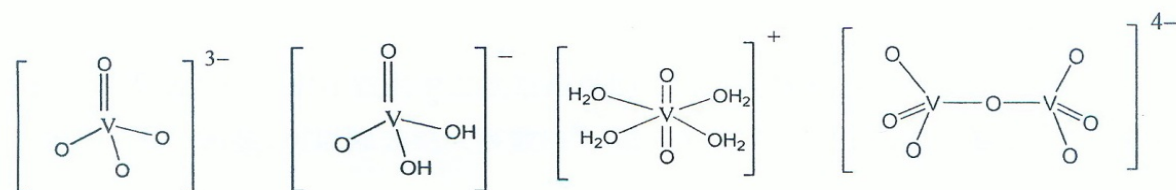
# 第 24 届全国高中学生化学竞赛理论试题答案及评分标准

2011 年 1 月 7 日 厦门

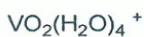
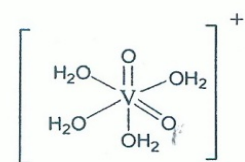
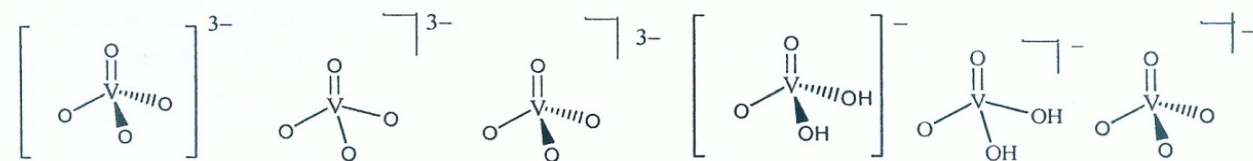
- 评分通则：
1. 凡要求计算的，无计算过程，即使结果正确也不得分。
  2. 有效数字错误，扣 0.5 分，但每道大题只扣 1 次。
  3. 单位不写或表达错误，扣 0.5 分，但每道大题只扣 1 次。
  4. 只要求 1 个答案、而给出多个答案，其中有错误的整题不得分。
  5. 方程式不配平不得分。
  6. 用铅笔解答的部分无效（包括作图）。
  7. 用涂改液涂改或修正带修改的答卷作废。

## 第 1 题（17 分）

### 1-1. (4分, 各1分)



以下画法不扣分。



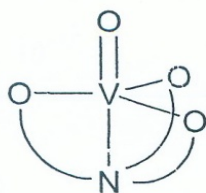
等等，未画成双键不扣分。



(1分)

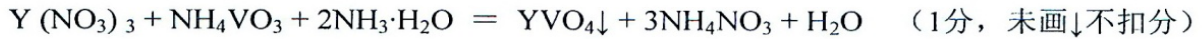
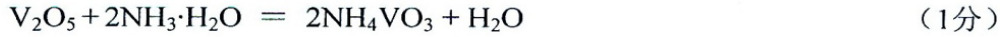
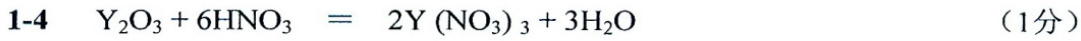
### 1-3

#### 1-3-1



(2分)

1-3-2 分子的手性来源于螯环的扭曲导致镜面对称性破缺。 (1分)



(共3分)

1-5

1-5-1

(1) 如果在弱酸性条件下, 采取沉淀法除铁, 则有以下问题:

A.  $Fe^{3+}$ 在弱酸性条件水解难以将铁离子降低到所要求的程度。 (1分)

B.  $Fe(OH)_3$ 具有胶体的性质, 过滤困难。 (1分)

(2) 如果在弱碱性条件下水解,  $Fe(OH)_3$ 会与原料共沉淀而损失原料。 (1分)

所以不能用沉淀法除去微量铁。 (共3分)

1-5-2 采用加入螯合剂在氨水中二次重结晶的方法除去微量的铁离子。第一次重结晶时加入乙二胺四乙酸二钠盐, 可以除去绝大多数 $Fe^{3+}$ , 第二次重结晶时加入邻二氮菲, 进一步降低 $Fe^{3+}$ 的含量。 (1分)

(1) 第一步

(2) 第二步

$$\begin{aligned} &\text{设残余 } Fe^{3+} \text{ 浓度为 } x \text{ mol dm}^{-3} \\ &Fe^{3+} + edta^{4-} = [Fe(edta)]^- \\ &\frac{5.0 \times 10^{-5} - x}{(0.01 - 5.0 \times 10^{-5} + x)x} = 1.7 \times 10^{24} \\ &x = 2.9 \times 10^{-27} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &\text{设残余 } Fe^{3+} \text{ 浓度为 } y \text{ mol dm}^{-3} \\ &Fe^{3+} + 3 \text{ phen} = Fe(\text{phen})_3^{3+} \\ &\frac{2.9 \times 10^{-27} - y}{(0.01 - 3 \times 2.9 \times 10^{-27} + 3y)^3 y} = 1.3 \times 10^{14} \\ &y = 2.2 \times 10^{-35} \end{aligned}$$

(1分)

(1分)

(共3分)

或者

(1) 第一步

(2) 第二步

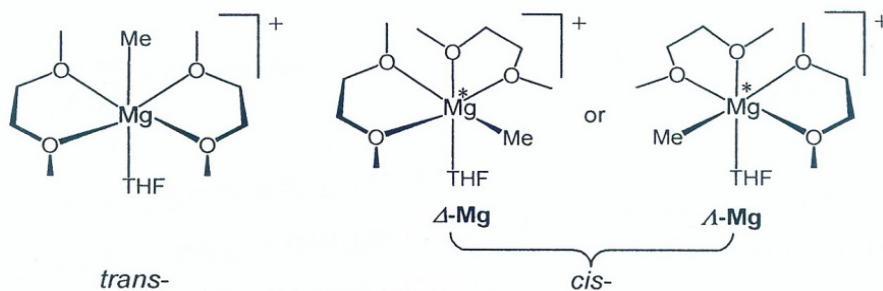
$$\begin{aligned} &\text{设残余 } Fe^{3+} \text{ 浓度为 } x \text{ mol dm}^{-3} \\ &Fe^{3+} + 3 \text{ phen} = Fe(\text{phen})_3^{3+} \\ &\frac{5.0 \times 10^{-5} - x}{(0.01 - 3 \times 5.0 \times 10^{-5} + 3x)^3 x} = 1.3 \times 10^{14} \\ &x = 3.8 \times 10^{-13} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &\text{设残余 } Fe^{3+} \text{ 浓度为 } y \text{ mol dm}^{-3} \\ &Fe^{3+} + edta^{4-} = [Fe(edta)]^- \\ &\frac{3.8 \times 10^{-13} - y}{(0.01 - 3.8 \times 10^{-13} + y)y} = 1.7 \times 10^{24} \\ &y = 2.2 \times 10^{-35} \end{aligned}$$

第2题(11分)



2-2



(3分, 每图1分)

(3分, 标记顺式1分、反式1分, 顺式有一对对映体1分)

(共6分)

说明:  $[(\text{CH}_3)\text{Mg}(\text{thf})(\text{dme})_2]^+$ 可能存在的几何异构现象为顺反异构, 其中顺式异构体还存在一对对映体( $\Delta$ 和 $\Lambda$ ), 此对映体可形成外消旋体( $\Delta+\Lambda$ ), 所以一共有三种异构体: 反式、 $\Delta$ -顺式、 $\Lambda$ -顺式, 如图所示。

将 *cis*-或 *trans*-写成顺-或反-也得分; 只要  $\Delta$ -顺式和  $\Lambda$ -顺式结构画对即可得分, 不必指认绝对构型; 如果错将以上化学式写成  $[(\text{CH}_3)\text{MgI}(\text{dme})_2]$ , 但相应几何和光学异构体画对, 也得分。

2-3 顺式几何异构体的对映体之一。

(1分)

因为题给条件指出: “已知加成反应产物的对映体过量百分率为 22%”, 则该手性的产生可能与唯一生成的固态  $\Delta$ -顺式或  $\Lambda$ -顺式型手性格氏试剂的手性诱导有关。

(2分)

(共3分)

## 第3题(11分)

3-1 回归方程  $y = bx + a$  的回归系数:

$$b = \frac{\sum(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum(x_i - \bar{x})^2}$$

$$\because \bar{x} = 2.50$$

$$\bar{y} = \frac{0.205 + 0.410 + 0.615 + 0.820}{4} = 0.5125$$

$$\sum(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) = 1.025$$

$$\sum(x_i - \bar{x})^2 = 5.00$$

$$\therefore b = \frac{1.025}{5.00} = 0.205 \dots \dots \dots (1分)$$

$$\text{而 } a = \bar{y} - b\bar{x} = 0.5125 - 0.205 \times 2.50 = 0 \dots (1分)$$

故 回归方程为  $y = 0.205x$ 

(1分)

以  $y = 0.625$  代人求得

$$x = \frac{0.625}{0.205} = 3.05 \text{ (ppm)}$$

即 尿样测试液含 3.05 ppm P。

(1分)

 $\therefore$  每天排出的磷为:

$$3.05 \mu\text{g/ml} \times 50.0 \text{ ml} / 1.00 \text{ ml} \times 1.00 \times 10^{-6} \text{ g}/\mu\text{g} \times 1270 \text{ ml/d} = 0.194 \text{ g/d}$$

(2分)

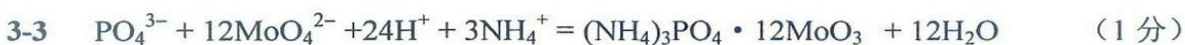
每天排出磷的计算过程和结果各 1 分，结果的单位和有效数字错各扣 0.5 分。

(共 6 分)

$$3-2 \quad c = \frac{3.05 \text{ mg/L}}{30.97 \text{ mg/mmol}} \times \frac{50.0 \text{ ml}}{1.00 \text{ ml}} = 4.92 \text{ mmol/L}$$

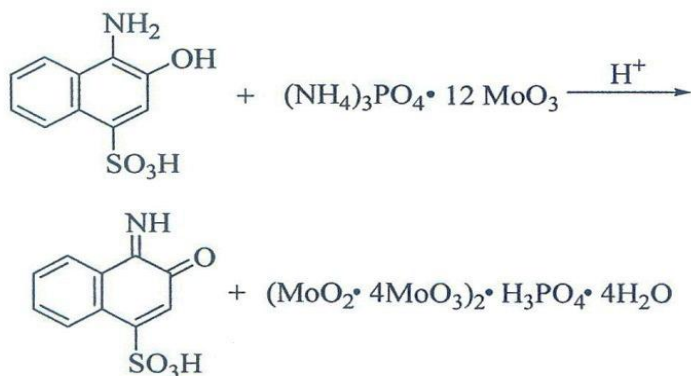
(2 分)

计算过程和结果各 1 分，结果的单位和有效数字错各扣 0.5 分。



反应方程式未配平不得分。磷钼黄写为  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  或  $(\text{NH}_4)_3(\text{H}_3\text{O})_4[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$  不扣分。

3-4



(2 分)

#### 第 4 题 (12 分)

4-1 化学式  $\text{AO}_2$

(1 分, 若写成  $\text{A}_2\text{O}_4$  或  $\text{A}_4\text{O}_8$  不得分)

结构基元为 1 个 A 和 2 个 O

(2 分)

(共 3 分)

4-2 4

(1 分)

$$4-3 \quad \text{晶体理论密度 } \rho = \frac{Z \cdot M}{V \cdot N_A} = \frac{4M_{\text{AO}_2}}{(5.455 \times 10^{-8})^3 \times 6.022 \times 10^{23}} \quad (1 \text{ 分})$$

$$4-4 \quad \text{A-A 间距 } \frac{\sqrt{2}}{2} a = 385.7 \text{ pm} \quad \text{A-O 间距 } \frac{\sqrt{3}}{4} a = 236.2 \text{ pm} \quad (\text{各 1 分, 共 2 分})$$

4-5

4-5-1 面心立方点阵

(1 分)

4-5-2 简单点阵

(1 分)

(共 2 分)

4-6

A: 0,0,0; 0,1/2,1/2; 1/2,0,1/2; 1/2,1/2,0;

O: 1/4,1/4,1/4; 1/4,3/4,1/4; 3/4,1/4,1/4; 3/4,3/4,1/4;

1/4,1/4,3/4; 1/4,3/4,3/4; 3/4,1/4,3/4; 3/4,3/4,3/4

(每个 0.25 分, 共 3 分)

### 第 5 题 (19 分)

#### 5-1

a.  $\Delta H + C_p \cdot \Delta T = 0$  (1 分)

(若写出正确的热力学循环得满分)

b.  $\Delta H = -93.70 \times 0.028 \text{ J} = -2.62 \text{ J} (-2.6\text{J})$  (1 分)

(不写负号不得分)

c.  $\Delta H_m^\ominus = -\frac{2.62 \times 64000}{1.000 \times 4} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  (0.5 分)

(共 2.5 分)

(不写负号不得分; b 不写但结合在 c 中且正确者可得 2 分;

a, b 不写但结合在 c 中且正确者可得 2.5 分)

5-2. (1) 对反应  $\text{Hb}(\text{aq}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{HbO}_2(\text{aq}) \quad \Delta H_m^\ominus = -42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$K_p = \frac{[\text{HbO}_2]}{[\text{Hb}] \cdot p_{\text{O}_2}} = \frac{[\text{HbO}_2]}{[\text{Hb}] \cdot [\text{O}_2] \cdot \cancel{p_{\text{O}_2}} / [\text{O}_2]}} = \frac{K_c}{k} = \frac{6.750 \times 10^4}{8.000 \times 10^4} \text{ kPa}^{-1} = 0.8438 \text{ kPa}^{-1} \quad (1.5 \text{ 分})$$

(第一、第二等式不写不扣分; 答案数值或单位错扣 0.5 分)

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln(K_p; p^\ominus) = -8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 293.15 \text{ K} \ln(0.8438 \times 101.325)$$

$$= -10.84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (1 \text{ 分})$$

(计算式对, 答案错得 0.5 分)

$$\Delta_r S_m^\ominus = \frac{(-42 + 10.84)}{293.15} \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = -106 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(计算式对, 但由于 5-1 答案错而引起本题答案错不扣分) (0.5 分)

$$S_m^\ominus[\text{HbO}_2(\text{aq})] - S_m^\ominus[\text{Hb}(\text{aq})] = \Delta_r S_m^\ominus + S_m^\ominus(\text{O}_2(\text{g})) \quad (0.5 \text{ 分})$$
$$= (-106 + 204.6) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 99 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(计算式对, 但由于 6-1 答案错或 (和) 6-2 答案错而引起本题答案错不扣分)

误差主要来自于 (1) 用平均结合焓替代该过程的焓;

(2) 温度变化较小, 由于温度测量的误差而引入的误差。 (1 分)

(上述两点答对一点得 0.5 分; 其他合理回答得 0.5 分)

## 5-3

5-3-1 对反应  $\text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{HCO}_3^-(\text{aq})$

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2(\text{aq})]} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-] \cdot k}{p_{\text{CO}_2}}, K' = \frac{K}{k} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{p_{\text{CO}_2}} \quad (1 \text{ 分})$$

(两个式子写对任一个即得 1 分)

当温度恒定,  $K, k$  均不变, 即  $K'$  不变; 同时, 碳酸氢钠浓度也不变。因此

$$\frac{p_{\text{CO}_2,2}}{p_{\text{CO}_2,1}} = \frac{[\text{H}^+]_2}{[\text{H}^+]_1}, \lg \frac{[\text{H}^+]_2}{[\text{H}^+]_1} = \lg \frac{p_{\text{CO}_2,2}}{p_{\text{CO}_2,1}} \quad (1 \text{ 分})$$

(两个式子写对任一个即得 1 分)

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{外参比}} - (E_{\text{内参比}} + E_{\text{不对称}} + E_{\text{膜}}) \\ &= E_{\text{外参比}} - \left( E_{\text{内参比}} + E_{\text{不对称}} + \frac{0.0592}{1} \lg \frac{[\text{H}^+]_{\text{外}}}{0.11 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}} \right) \quad (1) \\ &= E^0 - \frac{0.0592}{1} \text{ V} \lg \frac{[\text{H}^+]}{1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}} = E^0 - 0.0592 \text{ V} \lg \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\ominus} \end{aligned}$$

$$\Delta E = E_1 - E_2 = \frac{0.0592}{1} \text{ V} \lg \frac{[\text{H}^+]_2}{[\text{H}^+]_1} = 0.0592 \text{ V} \lg \frac{p_{\text{CO}_2,2}}{p_{\text{CO}_2,1}} = 2.68 \text{ mV} \quad (2) \quad (1 \text{ 分})$$

(只写对第二个式子且答案正确得 1 分, 答案错扣 0.5 分; 只写对第一个式子但不写第二个式子(或答案错)得 0.5 分; 第一个式子中用“+”代替“-”, 而第二个式子中相应将“1”与“2”对换且答案对得 1 分。)

5-3-2 因为二氧化碳分压和碳酸氢钠浓度不变, 从上述有关公式得

$$\frac{K(T_2)}{K(T_1)} \times \frac{k(T_1)}{k(T_2)} = \frac{[\text{H}^+](T_2)}{[\text{H}^+](T_1)}, \lg \frac{K(T_2)}{K(T_1)} - \lg \frac{k(T_2)}{k(T_1)} = [\text{pH}(T_1) - \text{pH}(T_2)] \quad (1) \quad (1 \text{ 分})$$

$$\lg \frac{K(T_2)}{K(T_1)} - \lg \frac{k(T_2)}{k(T_1)} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{2.303 \cdot R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) - \frac{\Delta_v H_m^\ominus}{2.303 \cdot R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (2)$$

$$= \frac{(\Delta_r H_m^\ominus - \Delta_v H_m^\ominus)(T_2 - T_1)}{2.303 R T_1 T_2} \quad (1 \text{ 分})$$

(全部写对第二个式子得 2 分。)

设  $T_2 > T_1$ , 则

$$\text{pH}(T_1) - \text{pH}(T_2) = \frac{(\Delta_r H_m^\ominus - \Delta_v H_m^\ominus)(T_2 - T_1)}{2.303 R T_1 T_2} < 0, \text{pH}(T_2) > \text{pH}(T_1) \quad (0.5 \text{ 分})$$

当压力不变, 温度升高, 则 pH 增加。 (0.5 分)

(不考虑相变焓而使最后结论相反不得分)

$$5-4 \quad (1) \quad r_2/r_1 = \frac{[\text{O}_2](2)}{[\text{O}_2](1)} = \frac{p_{\text{O}_2}(2)}{p_{\text{O}_2}(1)} = e^{-\frac{Mgh}{RT}} = e^{-\frac{0.0320 \times 9.81 \times 6000}{8.314 \times 310.2}} = 0.482 \quad (1 \text{ 分})$$

(写对式子且答案正确得 1 分; 写对式子但答案错得 0.5 分)

(2) 根据机理 A, 用平衡近似

$$K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[\text{HbO}_2(\text{aq})]}{[\text{Hb}(\text{aq})][\text{O}_2(\text{aq})]}, \quad K_2 = \frac{k_2}{k_{-2}} = \frac{[\text{Hb}(\text{O}_2)_2(\text{aq})]}{[\text{HbO}_2(\text{aq})][\text{O}_2(\text{aq})]}, \quad K_3 = \frac{k_3}{k_{-3}} = \frac{[\text{Hb}(\text{O}_2)_3(\text{aq})]}{[\text{Hb}(\text{O}_2)_2(\text{aq})][\text{O}_2(\text{aq})]}$$

可导出

$$r = k_4 \cdot [\text{Hb}(\text{O}_2)_3(\text{aq})] \cdot [\text{O}_2(\text{aq})] = k_4 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot [\text{Hb}(\text{aq})] \cdot [\text{O}_2(\text{aq})]^4 \quad (1.5 \text{ 分})$$

$$= k[\text{Hb}(\text{aq})] \cdot [\text{O}_2(\text{aq})]^4$$

(不写三个平衡式但速率方程正确得满分; 答案错, 写对一个式子得 0.5 分, 但平衡式最多得 1 分。)

与实验结果不一致, 故 A 不合理。 (0.5 分)

(本小题只有合理的文字说明且结论正确得 1 分, 如果只有正确的结论只得 0.5 分)

设  $\text{HbO}_2$ ,  $\text{Hb}(\text{O}_2)_2$ ,  $\text{Hb}(\text{O}_2)_3$  均为不稳定中间物, 则利用稳态近似法可得

$$\frac{d[\text{HbO}_2(\text{aq})]}{dt} = k_1[\text{Hb}(\text{aq})][\text{O}_2(\text{aq})] - k_2[\text{HbO}_2(\text{aq})][\text{O}_2(\text{aq})] = 0 \quad (1) \quad (0.5 \text{ 分})$$

$$\frac{d[\text{Hb}(\text{O}_2)_2(\text{aq})]}{dt} = k_2[\text{HbO}_2(\text{aq})][\text{O}_2(\text{aq})] - k_3[\text{Hb}(\text{O}_2)_2(\text{aq})][\text{O}_2(\text{aq})] = 0 \quad (2) \quad (0.5 \text{ 分})$$

$$\frac{d[\text{Hb}(\text{O}_2)_3(\text{aq})]}{dt} = k_3[\text{Hb}(\text{O}_2)_2(\text{aq})][\text{O}_2(\text{aq})] - k_4[\text{Hb}(\text{O}_2)_3(\text{aq})][\text{O}_2(\text{aq})] = 0 \quad (3) \quad (0.5 \text{ 分}) \quad (1)$$

$$+ (2) + (3) = k_1[\text{Hb}(\text{aq})][\text{O}_2(\text{aq})] - k_4[\text{Hb}(\text{O}_2)_3(\text{aq})][\text{O}_2(\text{aq})] = 0$$

设 B 第 4 步为速决步

$$r = k_4[\text{Hb}(\text{O}_2)_3(\text{aq})][\text{O}_2(\text{aq})] = k_1[\text{Hb}(\text{aq})][\text{O}_2(\text{aq})] = k[\text{Hb}(\text{aq})][\text{O}_2(\text{aq})] \quad (1 \text{ 分})$$

与实验一致, B 合理 (0.5 分)

(只有合理的文字说明且结论正确得 1 分, 如果只有正确的结论只得 0.5 分; 如果直接从第一个基元反应入手一步得到结果并有合理文字说明可得 1.5 分)

(共 6 分)

## 第 6 题 (13 分)

6-1 (4 分, 每个步骤 1 分)

(A)  $\text{H}_2\text{NNH}_2$ , KOH, 二甘醇,  $\Delta$  (1 分)

写成 Zn-Hg / HCl 不得分。不写二甘醇得 0.5 分

(B)  $\text{H}_2\text{O} / \text{H}^+$  或  $\text{H}_3\text{O}^+$  (1 分)

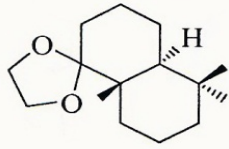
(C)  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  (1 分)

(D) (1)  $\text{O}_3$ , (2)  $\text{H}_2\text{O} / \text{Zn}$  (1 分)

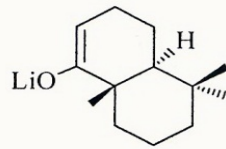
写成  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O} / \text{Zn}$  或未写(2) 得 0.5 分

6-2 (2分, 每个结构式 1分)

化合物2 的结构式: (1分)



化合物 4 的结构式: (1分)

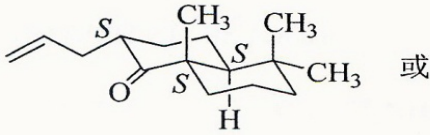


没写Li不扣分

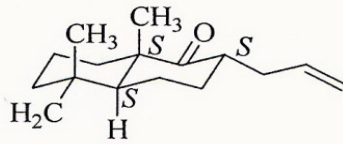
6-3 (4分)

化合物 7 含 3 个不对称碳原子

(0.5分)



或



(2分)

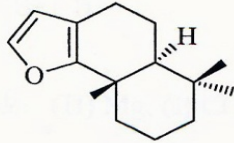
非椅式构象不得分, 构象式中两个环画成顺式或虽画成反式, 但不对称碳原子任一构型画错者, 均不得分。

构型标记每个 0.5 分。

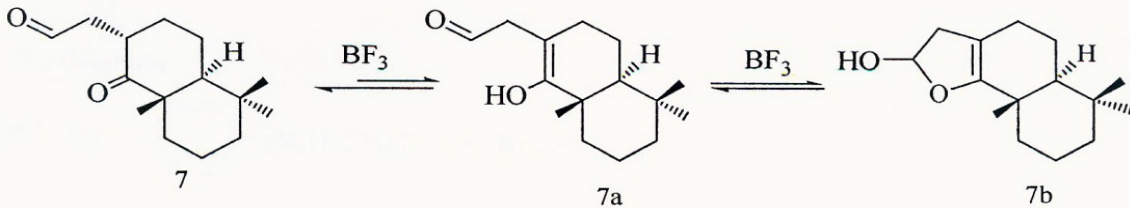
(共 1.5 分)

6-4 (3分)

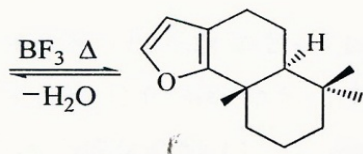
*Pallescensin A* 的立体结构式:



(1分)



(2分)

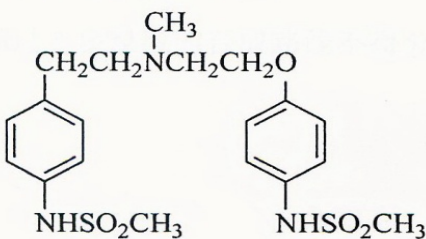


7a, 7b 各 1 分, 只要正确写出 7a, 7b 的结构式即可得分。

第 7 题 (17分)

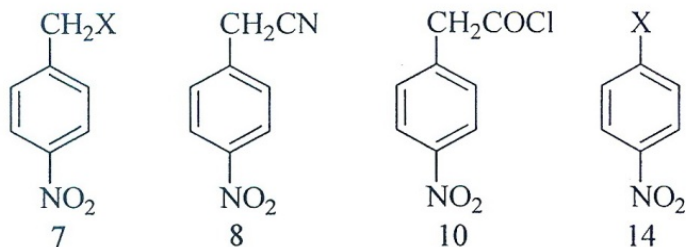
7-1 (5分)

*Dofetilide* 的结构式:



(1分)

7, 8, 10, 14的结构式:



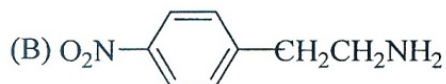
(每个1分, 共4分)

X = Br, Cl

7-2

(每个 0.5 分, 共 6 分)

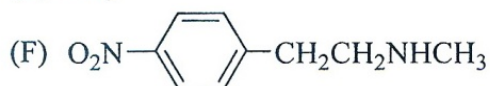
(A)  $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ ,  $\text{NaOH}$



(C)  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{HCO}_2\text{H}$  或  $\text{CH}_3\text{I}$

(D)  $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{NaOH}$  或 ,  $\text{NaOH}$

(E)  $\text{PBr}_3$



(G)  $\text{X}_2$ ,  $h\nu$ 或 $\Delta$  (X=Br,Cl)

(H)  $\text{NaCN}$  } 写成: (H) Mg, (I)  $\text{CO}_2$  不给分  
(I)  $\text{H}_2\text{O}, \text{H}^+$  }

(J)  $\text{SOCl}_2$

(K)  $\text{CH}_3\text{NH}_2$



7-3

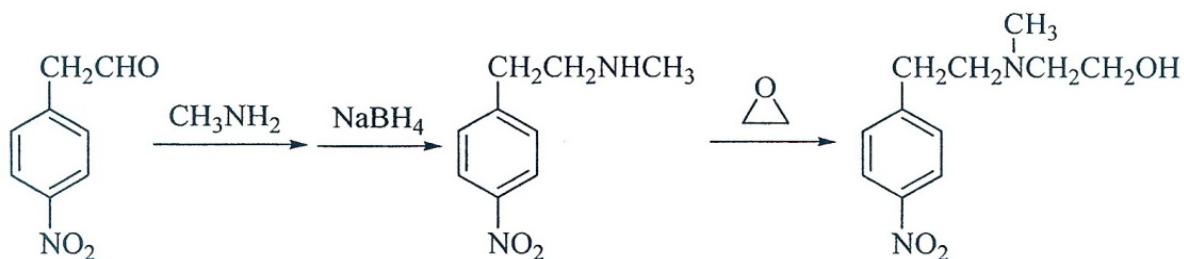
(每个 1 分, 共 2 分)

化合物 3 的系统命名: 1-(4-硝基苯氧基)-2-溴乙烷

化合物 11 的系统命名: N-甲基-2-(4-硝基苯基)乙酰胺

7-4 合成化合物 13

(4 分)



或其他合理的合成路线。

超过 5 步反应的合成路线不得分。