

答案及评分标准

第 1 题 (12分)



若写成 $\text{Si} + 2\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_3^{2-} + 2\text{H}_2$ $\text{SiO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Si}(\text{OH})_4 + 2\text{OH}^-$, 也得同样的分。但写成 $\text{Si} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Si}(\text{OH})_4 + 2\text{H}_2$ 不得分。写不写↓(沉淀)和↑(气体)不影响得分。

1-2 不能。(1 分)

经典共价键理论认为原子之间通过共享电子对而成键。C 为第二周期元素, 只有 4 个价层轨道, 最多形成 4 个共价键。(1 分)

理由部分: 答“C 原子无 2d 轨道, 不能形成 sp^3d 杂化轨道”, 得 1 分; 只答“C 原子没有 2d 轨道”, 得 0.5 分; 只答“C 原子有 4 个价电子”, 得 0.5 分; 答 CH_5^+ 中有一个三中心二电子键, 不得分(因按三中心二电子键模型, CH_5^+ 离子的 C-H 键不等长)。

1-3 A 或质子酸(多选或错选均不得分。)(2 分)

1-4 $\text{C}_{26}\text{H}_{30}$ (分子式不全对不得分)(2 分)

1-5 有(1 分)

1-6 3 种(答错不得分)(1 分)

1-7 有(1 分)

1-8 无(1 分)

第 2 题 (6 分)(每式 3 分)



对每一式, 只写对原子之间的连接顺序, 但未标对价电子分布, 只得 1 分; 未给出立体结构特征不扣分; 未标出同位素符号不扣分, 但 B 中将星号标错位置扣 0.5 分。

第 3 题 (10 分)

3-1 $\dots \text{AcB CbA BaC A} \dots$ (5 分)

大写字母要体现出 Cl 层作立方最密堆积的次序, 镁离子与空层的交替排列必须正确, 镁离子层与氯离子层之间的相对位置关系(大写字母与小写字母的相对关系)不要求。必须表示出层型结构的完整周期, 即至少写出包含 6 个大写字母、3 个小写字母、3 个空层的排列。若只写对含 4 个大写字母的排列, 如“ $\dots \text{AcB CbA} \dots$ ”, 得 2.5 分。

3-2 (3 分)

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{ZM_{\text{MgCl}_2}}{VN_A} = \frac{ZM_{\text{MgCl}_2}}{a^2 c \sin 120^\circ N_A}$$

$$Z = \frac{\rho a^2 c \sin 120^\circ N_A}{M_{\text{MgCl}_2}}$$

$$= 2.35 \times 10^3 \times (363.63 \times 10^{-12})^2 \times (1766.63 \times 10^{-12}) \times 0.866 \times 6.022 \times 10^{23} / (95.21 \times 10^{-3})$$

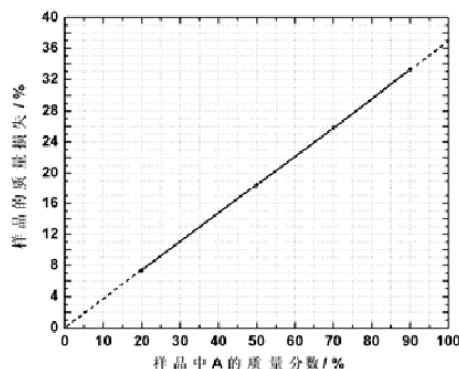
$$= 3.01$$

每个晶胞含有 3 个“ MgCl_2 ”单元。

Z 的表达式对, 计算过程修约合理, 结果正确($Z=3.00-3.02$, 指出单元数为整数 3), 得 3 分。Z 的表达式对, 但结果错, 只得 1 分。

3-3 NaCl 型 或 岩盐型 (2 分)

第 4 题 (7 分) 根据所给数据, 作图如下:



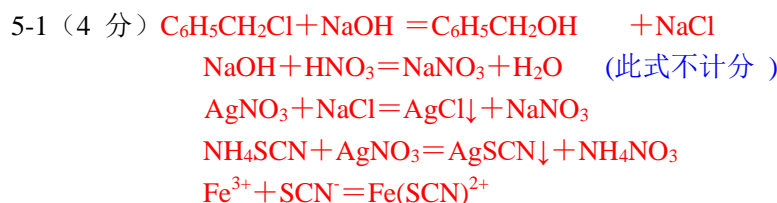
由图可见, 样品的质量损失与其中 A 的质量分数呈线性关系, 由直线外推至 A 的质量分数为 100%, 即样品为纯 A, 可得其质量损失为 37.0%。

作图正确, 外推得纯 A 质量损失为 (37.0±0.5)%, 得 4 分; 作图正确, 得出线性关系, 用比例法求出合理结果, 也得 4 分; 仅作图正确, 只得 2 分。

样品是热稳定性较差的无水弱酸钠盐, 在常见的弱酸盐中, 首先考虑碳酸氢钠, 其分解反应为: $2\text{NaHCO}_3 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}\uparrow + \text{CO}_2\uparrow$ 该反应质量损失分数为 $(44.0+18.0)/(2 \times 84.0) = 36.9\%$, 与上述外推所得数据吻合。化合物 A 的化学式是 NaHCO_3 。

根据所给条件并通过计算质量损失, 答对 NaHCO_3 得 3 分。答出 NaHCO_3 但未给出计算过程, 只得 1 分。其他弱酸钠盐通过计算可排除, 例如 Na_2CO_3 质量损失分数为 41.5%, 等等。

第 5 题 (10 分)



每式 1 分; 写出正确的离子方程式也得满分; 最后一个反应式写成 $\text{Fe}^{3+} + 3\text{SCN}^- = \text{Fe}(\text{SCN})_3$ 也可。

5-2 (2 分) 样品中氯化苧的摩尔数等于 AgNO_3 溶液中 Ag^+ 的摩尔数与滴定所消耗的 NH_4SCN 的摩尔数的差值, 因而, 样品中氯化苧的质量分数为

$$M(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}) \times [0.1000 \times (25.00 - 6.75)] / 255 \\ = \{126.6 \times [0.1000 \times (25.00 - 6.75)] / 255\} \times 100\% = 91\%$$

算式和结果各 1 分; 若答案为 90.6%, 得 1.5 分 (91% 相当于三位有效数字, 90.6% 相当于四位有效数字)。

5-3 (2 分) 测定结果偏高的原因是在甲苯与 Cl_2 反应生成氯化苧的过程中, 可能生成少量的多氯代物 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}_2$ 和 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_3$, 反应物 Cl_2 及另一个产物 HCl 在氯化苧中也有一定的溶解, 这些杂质在与 NaOH 反应中均可以产生氯离子, 从而导致测定结果偏高。

凡答出由以下情况导致测定结果偏高的均得满分: 1) 多氯代物、 Cl_2 和 HCl ; 2) 多氯代物和 Cl_2 ; 3) 多氯代物和 HCl ; 4) 多氯代物。凡答出以上任何一种情况, 但又提到甲苯的, 只得 1 分。若只答 Cl_2 和 / 或 HCl 的, 只得 1 分。

5-4 (2 分) 不适用。(1 分) 氯苯中, Cl 原子与苯环共轭, 结合紧密, 难以被 OH^- 交换下来。(1 分)

氯苯与碱性水溶液的反应须在非常苛刻的条件下进行, 而且氯苯的水解也是非定量的。

第 6 题 (12 分)

6-1 (4 分) HA 在水中存在如下电离平衡:



据题意, 得如下 3 个关系式: $[\text{HA}] + [\text{A}^-] = 3.05 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ①

$$[\text{H}^+][\text{A}^-] / [\text{HA}] = 1.00 \times 10^{-4} \quad \text{②}$$

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-][\text{H}^+] = 5.05 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{③}$$

三式联立, 解得: $[\text{A}^-] = [\text{H}^+] = 5.05 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{HA}] = 2.55 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,

$$[\text{OH}^-] = 1.98 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \quad \text{pH} = -\log[\text{H}^+] = 3.297 = 3.30$$

计算过程合理得 1.5 分; 每个物种的浓度 0.5 分; pH 0.5 分。

6-2 (4 分) HA 的二聚反应为: $2\text{HA} = (\text{HA})_2$

$$\text{平衡常数 } K_{\text{dim}} = [(\text{HA})_2] / [\text{HA}]^2$$

苯相中, HA 的分析浓度为 $2[(\text{HA})_2] + [\text{HA}]_{\text{B}} = 3.96 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

根据苯-水分配常数 $K_{\text{D}} = [\text{HA}]_{\text{B}} / [\text{HA}]_{\text{W}} = 1.00$

$$\text{得 } [\text{HA}]_{\text{B}} = [\text{HA}]_{\text{W}} = 2.55 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[(\text{HA})_2] = 7.05 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

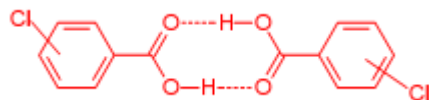
$$K_{\text{dim}} = [(\text{HA})_2] / [\text{HA}]^2 = 7.05 \times 10^{-4} / (2.55 \times 10^{-3})^2 = 1.08 \times 10^2$$

计算过程合理得 2 分; 单体及二聚体浓度正确各得 0.5 分; 平衡常数正确得 1 分(不带单位不影响得分)。

6-3 (2 分) HA 的摩尔质量为 $(1.00 \times 6.02 \times 10^{23}) / (3.85 \times 10^{21}) = 156 \text{ (g/mol)}$, 根据所给信息, 推断 HA 是氯代苯甲酸。

$156 - 77(\text{C}_6\text{H}_5) - 45(\text{羧基}) = 34$, 苯环上可能有氯, 于是有 $156 - 76(\text{C}_6\text{H}_4) - 45(\text{羧基}) = 35$, 因此 HA 是氯代苯甲酸。推算合理和结论各 1 分。

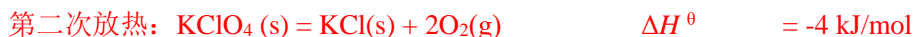
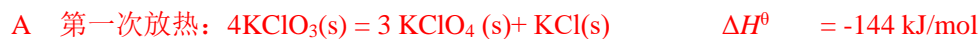
6-4 (2 分) 在苯中, 氯代苯甲酸相互作用形成分子间氢键; 二聚体结构如下:



原因与结构各 1 分。

第 7 题 (8 分)

7-1 (6 分)



每个方程式 1 分。方程式写错, 不得分; 未标或标错物态, 扣 0.5 分; 未给出 ΔH^θ 或算错, 扣 0.5 分。第一次放热过程, 在上述要求的方程式外, 还写出 $2\text{KClO}_3(\text{s}) = 2\text{KCl}(\text{s}) + 3\text{O}_2(\text{g})$, 不扣分。

B 第一次放热、第二次放热反应的热化学方程式均与 A 相同。(给出此说明, 得分同 A) 若写方程式, 评分标准同 A。



方程式 2 分。方程式写错, 不得分; 未标或标错物态, 扣 0.5 分; 未给出 ΔH^θ 或算错, 扣 0.5 分。

7-2 (2 分)

具有轻微刺激性气味的气体可能是 Cl_2 。(1分)

实验方案:(1) 将气体通入 HNO_3 酸化的 AgNO_3 溶液, 有白色沉淀生成;(0.5分)

(2) 使气体接触湿润的 KI -淀粉试纸, 试纸变蓝色。(0.5分)

若答气体为 O_3 和/或 ClO_2 , 得 1 分; 给出合理的确认方案, 得 1 分。

第 8 题 (4 分)

8-1 (3 分)

操作步骤:

第一步: 将反应混合物倾入(冰)水中, 搅拌均匀, 分离水相和有机相; (0.5 分)

第二步: 水相用乙酸乙酯等极性有机溶剂萃取 2-3 次后, 取水相; (0.5 分)

第三步: 浓缩水相, 得到 C 的粗产品。(1 分)

理论依据: C 是季铵盐离子性化合物, 易溶于水, 而 A 和 B 都是脂溶性化合物, 不溶于水。(1 分)

未答出水相用有机溶剂萃取, 不得第二步分;

未答浓缩水相步骤, 不得第三步分;

未答出C是季铵盐离子性化合物或未答出A和B都是脂溶性化合物, 扣0.5 分。

8-2 (1 分)

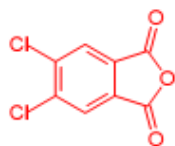
A 含叔胺官能团, B 为仲卤代烷, 生成 C 的反应是胺对卤代烷的亲核取代反应。(1 分)

只要答出取代反应即可得 1 分。

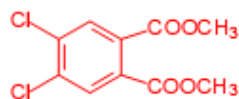
第 9 题 (10 分)

9-1(5 分)A KMnO_4 或 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 或其他合理的氧化剂; MnO_2 、PCC、PDC、Jones 试剂等不行。

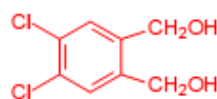
B



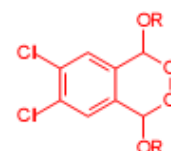
C



D



G

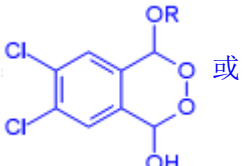
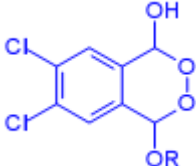


A、B、C、D、和 G 每式 1 分。

化合物 B 只能是酸酐, 画成其他结构均不得分;

化合物 C 画成  也得1分

化合物 D 只能是二醇, 画成其他结构均不得分;

化合物 G 画成  或  只得 0.5 分

9-2 (2 分)

由 E 生成 F 的反应属于加成反应; 由 F 生成 G 的反应属于缩合反应。(各 1 分)

由 E 生成 F 的反应答为其他反应的不得分; 由 F 生成 G 的反应答为“分子间消除反应”也得满分, 答其他反应的不得分。

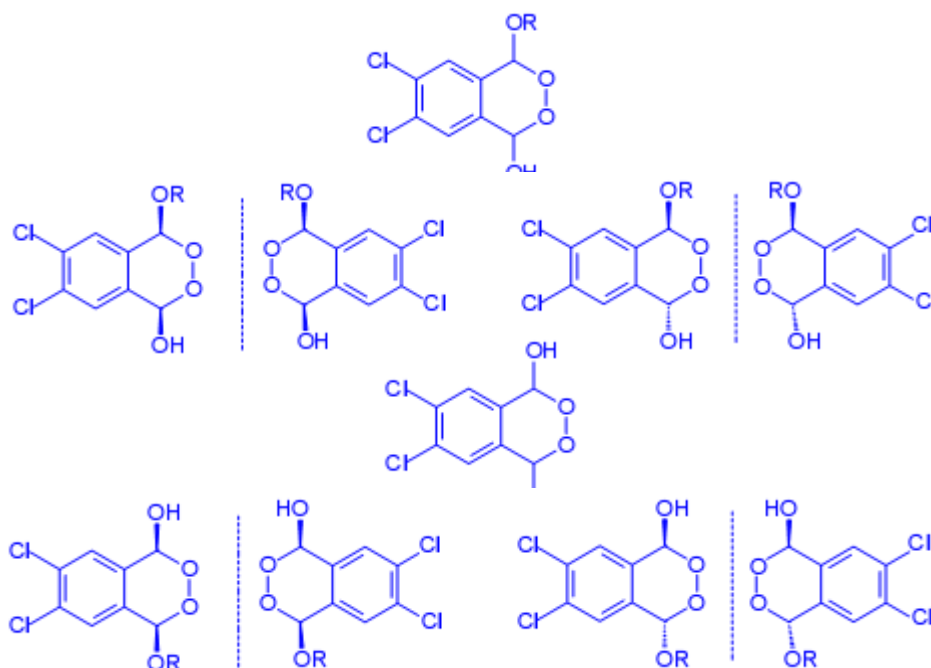
9-3 (3 分)

G 的所有光活异构体 (3 分)



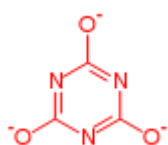
应有三个结构式, 其中前两个为内消旋体, 结构相同, 应写等号或只写一式; 三个结构式每式 1 分; 如果将结构写成 4 个, 而没有在内消旋体之间写等号的, 或认为此内消旋体

是二个化合物的扣 0.5 分；如果用如下结构式画 G 的异构体，4 个全对，得满分。每错 1 个扣 1 分，最多共扣 3 分。



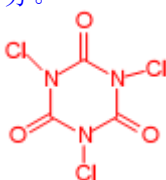
第 10 题 (12 分)

10-1 (2 分)



画成其他结构均不得分。

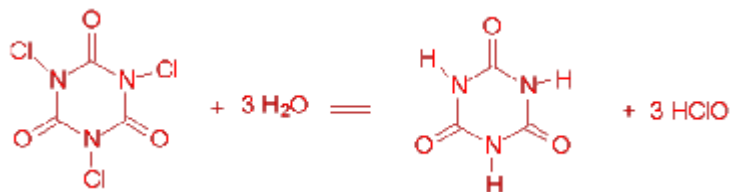
10-2 (5 分)



B (2 分)

画成其他结构均不得分。

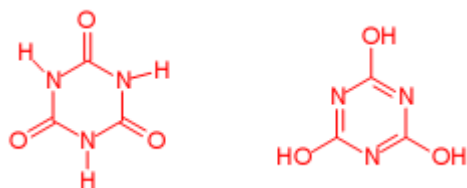
化合物 B 与水反应的化学方程式:



或 $C_3N_3O_3Cl_3 + 3 H_2O = C_3N_3O_3H_3 + 3 HClO$ (3 分)

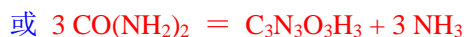
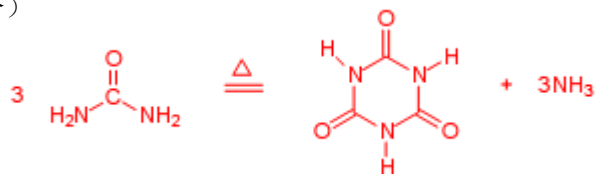
方程式未配平得 1.5 分；产物错不得分。

10-3 (2 分)



(2 分, 每个结构式 1 分)

10-4 (3 分)

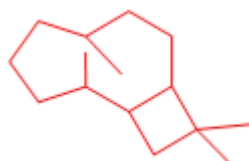


方程式未配平只得 1.5 分；产物错不得分。

第 11 题 (9 分)

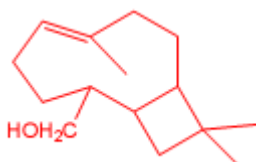
11-1(3 分)

A 的结构式:(1 分)



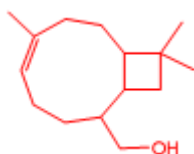
A 的结构，必须画出四元环并九元环的并环结构形式；未画出并环结构不得分；甲基位置错误不得分。

C 的结构式:(1 分)



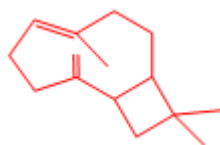
C 的结构，必须画出四元环并九元环的结构形式；未画出并环结构不得分；环内双键的构型画成顺式不得分，取代基位置错误不得分。

C 的异构体的结构式:(1 分)



C 异构体的结构，必须画出四元环并九元环的结构形式；未画出并环结构不得分；环内双键的构型画成反式不得分；取代基位置错误不得分。

11-2 (4 分) 石竹烯的结构式:(2 分)



石竹烯的结构式，必须画出四元环并九元环的结构形式；未画出并环结构不得分；结构中有二个双键，一个在环内，一个在环外；九元环内的双键的构型必须是反式的；双键位置正确得满分；双键位置错误不得分；甲基位置错误不得分。

异石竹烯的结构式:(2 分)



异石竹烯的结构式，必须画出四元环并九元环的结构形式；未画出并环结构不得分；结

构中有二个双键，一个在环内，一个在环外；九元环内的双键的构型必须是顺式的；双键位置正确得满分；双键位置错误不得分；甲基位置错误不得分。

11-3(2 分)

环内双键构型不同，石竹烯九元环中的双键构型为反式的，异石竹烯九元环中的双键构型为顺式的。

石竹烯和异石竹烯的结构差别：必须指出石竹烯九元环中的双键构型为反式的，异石竹烯九元环中的双键构型为顺式的；主要差别在于环内双键构型的顺反异构；只要指出双键构型的顺反异构就得满分，否则不得分。