

第1题 12分

1-1 (2分)

图中两个连接点之间间距为21个碱基对，因此间距为 $21 \times 0.34 \text{ nm} = 7.14 \text{ nm}$ 。1分
 为了保证DNA双链结构不被扭曲，需要保证两个连接点处的碱基对正好处于同一个旋转角度，即正好相差 360° 的整数倍。 $21 \times 34.3^\circ = 720.3^\circ$ ，正好是 360° 的2倍（答出“ 360° 的整数倍”可得1分）。而21是能满足该条件的最小的整数。

1-2 (小计5分)

根据A在形成化合物C之后其荧光强度将增加38.0%，和初始浓度10.00 nM，可将荧光强度转化为A的浓度 荧光强度可写作 $F = k \cdot c_A + 1.38k \cdot (10.00 - c_A)$

易知 $k=1.230$

代入可得 $c_A = (F - 1.38 \cdot 10 \cdot 1.23) / (1.23 - 1.38 \cdot 1.23)$

t/s	0.000	20.00	60.00	160.0	300.0
荧光强度 (a.u.)	12.30	13.75	14.99	15.97	16.39
A 浓度(nM)	10.00	6.898	4.245	2.148	1.249

(浓度转化过程 2分)

使用尝试(作图)法，作为一级反应处理， $\lg c_A = \lg c_0 - kt$ ，如图7-3-1

不呈直线，说明不是一级反应。 $\ln c_A = 2.048 - 0.00662t$ ， $R^2 = 0.93614$ (排除一级反应的过程不做要求)

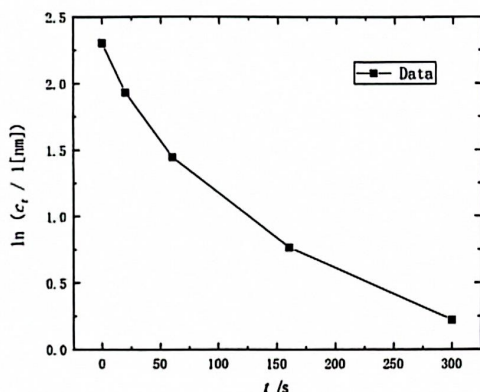


图 7-3-1 $\ln c_A \sim t$ 图

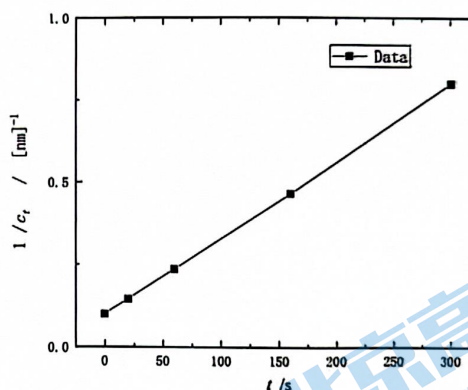


图 7-3-2 $1/c_A \sim t$ 图

作为二级反应处理 $\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_0} = kt$ ，其中 t 为时间， c_t 为 t 时间的浓度， c_0 为初始浓度 10.00 nM

$$1/c_A = 0.0972 + 0.00233t$$

$$\text{得 } k = 0.00233 \text{ [nM]}^{-1} \text{ s}^{-1} = 2.33 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (\text{反应级数判断正确 1分, 结果 2分})$$

不要求做图。

1-3 (小计3分)

对于弹簧的并联，其弹性系数 $k_n = n \cdot k$ ，其中 n 是弹簧的个数， k 为单个弹簧的弹性系数。因此，6个DNA并联后 $7 \cdot k = 0.28272 \text{ N/m}$ ，1分 带入公式可以计算得到 $m = 7.161 \times 10^{-21} \text{ kg}$ ，1分 转换为分子量 $M_w = 4.313 \times 10^6 \text{ g/mol}$ 1分

1-4 (2分)

吡啶橙与双链DNA结合会插入DNA碱基对之间，与DNA碱基对具有 π - π 堆积作用，吸收峰红移（答出“ π - π 堆积”可得1分，答出“ π - π 堆积和静电作用”亦可得1分），而与单链DNA只有静电相互作用（答出“静电作用”可得1分）。

第2题 13分

<p>2-1-1 (1分) B</p>	<p>2-1-2 (1分) 氯化钙与双氧水的反应在弱碱性条件下反应产率更高。 或答碳酸钙过量可以使得稀盐酸在与碳酸钙反应几乎无剩余。</p>
<p>2-1-3 (1分) 煮沸是为了除去溶液中的CO₂ (1分), 防止在碱性条件下(与氨水反应生成碳酸根后)与Ca²⁺生成CaCO₃沉淀, 影响产品纯度。</p>	
<p>2-1-4 (1分) 过滤的目的是除去未反应的CaCO₃ (1分), 避免其影响过氧化钙的纯度。</p>	
<p>2-2-1 (2分) $\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 6 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + 2 \text{NH}_4\text{Cl} \quad (2 \text{分})$</p>	
<p>2-2-2 (1分) A</p>	<p>2-2-3 (1分) 反应体系保持弱碱性, 易于生成过氧化钙(双氧水分子中氢在碱性条件下易于脱去), 碱性条件下过氧化钙更稳定。(1分)</p>
<p>2-3-1 (2分) ABCE 错一个扣1分, 扣完为止; 对2个才能开始给1分, 4个全对给2分</p>	
<p>2-3-2 (3分) $2\text{CaO}_2 \longrightarrow 2\text{CaO} + \text{O}_2$ $n_{\text{O}_2} = (pV)/RT = 101250 \text{ Pa} * 31.06 * 10^{-6} \text{ m}^3 / (8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} * (273.15 + 30 \text{ K}))$ $= 0.00125 \text{ mol} \quad (1 \text{分})$ $n_{\text{CaO}_2} = 0.20 \text{ g} / 72.08 \text{ g mol}^{-1} = 0.00277 \text{ mol} \quad (1 \text{分})$ 纯度 = $2 * 0.00125 / 0.00277 = 90\%$ (1分) 此处只能保留两位有效数字, 多于两位扣1分。</p>	

第3题 甲酸的分解 (31分, 13%)

<p>3-1 共 7 分</p>	<p>当加入 HCl 时, 有 $r_1 = k'_2(\text{HC}(\text{OH})_2^+)$ (1分) HC(OH)₂⁺ 为羧基氧质子化的甲酸, 其浓度由下面的平衡反应决定: $\text{HCOOH} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{HC}(\text{OH})_2^+$ $k'_{+1}(\text{HCOOH})(\text{H}^+) = k'_{-1}(\text{HC}(\text{OH})_2^+)$ 即: $(\text{HC}(\text{OH})_2^+) = k'_{+1}/k'_{-1}(\text{HCOOH})(\text{H}^+)$ (1分) 代入速率表达式, 得 $r_1 = k'_2 \cdot (\text{HC}(\text{OH})_2^+) = (\text{HCOOH})(\text{H}^+) = k_1(\text{HCOOH})(\text{H}^+)$ (3.a) 其中 $k_1 = k'_2 k'_{+1}/k'_{-1}$ (1分) 3 分, 速率表达式正确 1 分, (HC(OH)₂⁺) 表达正确 1 分, 最终形式正确 1 分 当未加入 HCl 时, H⁺ 来自 HCOOH 的电离平衡: $K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{HCOOH}]} \approx \frac{(\text{H}^+)^2}{(\text{HCOOH})}$ (1分) 当甲酸的电离度较小时, 平衡时 HCOOH 的浓度近似等于其初始浓度(HCOOH), 即 $(\text{H}^+) \approx [K_a(\text{HCOOH})]^{0.5}$ (1分) 代入 3.a 式, 得 (1分) $r_2 = k_1 K_a^{0.5} \cdot (\text{HCOOH})^{1.5}$ (1分) 4 分, 用加入 HCl 情况下的速率方程计算 1 分, 得出正确的 H⁺ 和 HCOOH 表达式各 1 分, 最终形式正确 1 分</p>										
<p>3-2-1 共 2 分</p>	<p>由 3-1 问, $k_2 = k_1 K_a^{0.5}$ (1分) 因此 $\lg k_2 = \lg k_1 + 0.5 \lg K_a$ 即: $\text{p}K_a = 2(\lg k_1 - \lg k_2)$ (1分)</p>										
<p>3-2-2 共 3 分</p>	<table border="1" data-bbox="352 1312 1038 1402"> <thead> <tr> <th>T/°C</th> <th>210</th> <th>240</th> <th>260</th> <th>280</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>pK_a</td> <td>3.80</td> <td>4.00</td> <td>4.60</td> <td>4.90</td> </tr> </tbody> </table> <p>pK_a 随温度升高增大, 高温下水的溶剂化作用变弱使酸性降低。 3 分, 计算共 2 分, 每错误 1 个扣 1 分, 扣完为止; 解释 1 分。</p>	T/°C	210	240	260	280	pK _a	3.80	4.00	4.60	4.90
T/°C	210	240	260	280							
pK _a	3.80	4.00	4.60	4.90							
<p>3-3 共 3 分</p>	<p>$Q = n(\text{CO})/n(\text{HCOOH})$ $= \frac{V_g[\text{CO}(\text{g})] + V_{\text{aq}}[\text{CO}(\text{aq})]}{V_{\text{aq}}[\text{HCOOH}(\text{aq})]} = \frac{V_g/V_{\text{aq}}K_D[\text{CO}(\text{aq})] + [\text{CO}(\text{aq})]}{[\text{HCOOH}(\text{aq})]} = \frac{[\text{CO}(\text{aq})]}{[\text{HCOOH}(\text{aq})]}(V_g/V_{\text{aq}}K_D + 1)$ $= K(V_g/V_{\text{aq}}K_D + 1)$ (1分) 按题意, $x_T = V_{\text{aq}}/(V_{\text{aq}} + V_g)$ 因此 $V_g/V_{\text{aq}} = 1/x_T - 1$ (1分) $K = \frac{Q}{(V_g/V_{\text{aq}}K_D + 1)} = \frac{Q}{(1/x_T - 1)K_D + 1} = \frac{x_T Q}{(1 - x_T)K_D + x_T}$ (1分, 两种形式均可) 共 3 分, 得出 Q 和 K 初步关系 (用 V_g、V_{aq} 或含义等价的符号表示) 1 分, 用 x_T 正确表示气液相比比例 1 分, 最终结果 1 分。</p>										

<p>3-4 共 4 分</p>	<p>根据 van't Hoff 方程</p> $\frac{d \lg K}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H^\circ_{\text{CO}}}{2.303R}$ <p>或 $\lg K \sim 1/T$ 的斜率为 $-\Delta H^\circ_{\text{CO}}/(2.303R)$ (1分)</p> $\Delta H^\circ_{\text{CO}} = -2.303R(-3.0) \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} = 2.303 \times 8.314 \times 3.0 = 57 \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)} \quad (1 \text{ 分})$ <p>平衡常数 $K_D = [\text{CO(g)}]/[\text{CO(aq)}]$ 对应的反应是</p> $\text{CO (aq)} = \text{CO (g)}$ <p>因此</p> $\frac{d \lg K_D}{d(1/T)} = -\frac{-\Delta H_D}{2.303R}$ <p>或 $\lg K_D \sim 1/T$ 的斜率为 $\Delta H_D/(2.303R)$ (1分)</p> $\Delta H_D = 2.303R(1.3) \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} = 2.303 \times 8.314 \times 1.3 = 24 \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)} \quad (1 \text{ 分})$ <p>(4分, 焓变计算式正确 1分, 两个答案各 1分, 如 ΔH_D 符号相反扣 1分)</p>
<p>3-5-1 共 5 分</p>	<p>由 3-3 中得到的 K 和 Q 的关系, 得:</p> $\frac{d \ln Q}{d(1/T)} = \frac{d}{d(1/T)} \ln(K \cdot [(1/x_T - 1)K_D + 1])$ $= \frac{d \ln K}{d(1/T)} + \frac{d}{d(1/T)} \ln[(1/x_T - 1)K_D + 1] = \frac{d \ln K}{d(1/T)} + \frac{(1/x_T - 1)}{(1/x_T - 1)K_D + 1} \cdot \frac{d K_D}{d(1/T)}$ <p>(正确获得对应 ΔH_{CO} 的微分, 且对数函数微分展开正确, 1分)</p> $= \frac{d \ln K}{d(1/T)} + \frac{(1/x_T - 1)K_D}{(1/x_T - 1)K_D + 1} \cdot \frac{d \ln K_D}{d(1/T)}$ <p>(正确获得对应 ΔH_{CO} 和 ΔH_D 的微分, 2分)</p> $= \frac{\Delta H_{\text{CO}}}{R} + \frac{(1/x_T - 1)K_D}{(1/x_T - 1)K_D + 1} \cdot \frac{\Delta H_D}{R}$ <p>(用相应焓变代入微分, 1分)</p> $-2.303Rk_Q = -2.303R \frac{d \lg Q}{d(1/T)} = R \frac{d \ln Q}{d(1/T)} = \Delta H_{\text{CO}} - \frac{(1/x_T - 1)K_D}{(1/x_T - 1)K_D + 1} \cdot \Delta H_D$ <p>因此</p> $\beta = -\frac{(1/x_T - 1)K_D}{(1/x_T - 1)K_D + 1}$ <p>(1分)</p> <p>共 5 分, 若上一问中 ΔH_D 符号相反, 此问中的 β 符号也相反, 不扣分 (不重复扣分)。</p>
<p>3-5-2 共 2 分</p>	<p>在实验温度范围内 (200-300 °C), 根据 3-4 问中的公式, 计算出 K_D 范围为 7.4-22、(1分)</p> <p>当 x_T 较小 (<0.1) 时, $(1/x_T - 1)K_D \gg 1$, 因此 β 近似为 -1, k_Q 近似为常数, $\ln Q_{\text{CO}} \sim 1/T$ 也具有很好的线性关系。(1分, 直接用 $x_T=0.1$ 和 K_D 范围计算 $\beta = -0.985 \sim -0.995$ 也得 1分)</p> <p>共 2 分, K_D 和 β 数值的估算各 1 分, 不对 K_D 估算, 直接将 β 近似为 -1 得 1 分。</p>
<p>3-6 共 5 分</p>	<p>A $\text{NP}_3\text{RuCl}(\text{HCOO})$ B NP_3RuClH C $\text{NP}_3\text{RuCl}(\text{H}_2)^+$ A' $\text{NP}_3\text{RuH}(\text{HCOO})$ C' $\text{NP}_3\text{RuH}(\text{H}_2)^+$</p> <p>每个 1 分, 电荷错误不得分。</p>

第4题 Zn-I₂二次电池 (31分, 占18%)

<p>4-1 共8分</p>	<p>1) $I_2 + 2e = 2I^-$ 2) $2Cu^{2+} + I_2 + 4e = 2CuI$ 3) $2Cu^{2+} + I_2 + 4e = 2CuI$ 4) $I_2 + 2Cl^- = 2e = 2ICl$ 每个方程式2分, 共8分</p>
<p>4-2-1 共4分</p>	<p>A 为 CuI, 对应实验 2 的标准电极电势 $\varphi_2^\ominus = 0.70 \text{ V}$ $2Cu^{2+} + I_2 + 4e = 2CuI$ 可以写成以下反应的加和 $2Cu^{2+} + 2e = 2Cu^+$ $I_2 + 2e = 2I^-$ $2Cu^+ + 2I^- = 2CuI$ (1分) 因此: $\lg K = 4\varphi_2^\ominus/0.0592 = 2\varphi^\ominus(I_2/I^-)/0.0592 + 2\varphi^\ominus(Cu^{2+}/Cu^+)/0.0592 - 2\lg K_{sp}(CuI)$ (1分) $\lg K_{sp}(CuI) = [\varphi^\ominus(I_2/I^-) + \varphi^\ominus(Cu^{2+}/Cu^+) - \varphi_2^\ominus]/0.0592$ (1分) $= (0.536 + 0.159 - 2 \times 0.70)/0.0592 = -11.9$ (1分) 或 $K_{sp}(CuI) = 10^{-11.9} = 1.2 \times 10^{-12}$ (共4分, 给出 K_{sp} 的正确表达式3分, 得到正确答案1分)</p>
<p>4-2-2 共3分</p>	<p>B 为 ICl, 对应实验 4 的标准电极电势 $\varphi_4^\ominus = 1.20 \text{ V}$ $2ICl + 2e = I_2 + 2Cl^-$ $\Delta_r G_m^\ominus = 2\Delta_r G_m^\ominus(Cl^-) + \Delta_r G_m^\ominus(I_2) - 2\Delta_r G_m^\ominus(ICl) = -2F\varphi_4^\ominus$ $\Delta_r G_m^\ominus(ICl) = \Delta_r G_m^\ominus(Cl^-) - F\varphi_4^\ominus = -131.2 + 96.485 \times 1.20 = -15.4 \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$ (共3分, 给出 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的正确的表达式2分, 得到正确答案1分)</p>
<p>4-3-1 共4分</p>	<p>负极电势: $\varphi_- = \varphi^\ominus(Zn^{2+}/Zn) = -0.762 \text{ V}$ 正极电势: $\varphi_+ = \varphi^\ominus(I_2/I^-) = +0.536 \text{ V}$ $E = \varphi_+ - \varphi_- = 0.536 - (-0.762) = 1.298 \text{ V}$ (1分) 正负极的组成为 $Zn + I_2$ (1分) 储能密度 $\rho = \frac{nFE}{m(Zn + I_2)} = \frac{2 \cdot 96485 \cdot 1.298/3600}{0.0654 + 0.1269 \times 2} = 218.0 \text{ (Wh/kg)}$ (2分, 计算式1分, 答案1分) 共4分, 电池电动势1分, 正确的正负极组成1分, 储能密度计算式1分, 正确答案1分</p>

<p>4-3-2 共 7 分</p>	<p>高放电电位 1.20 V 对应的正极反应: $2\text{ICl} + 2\text{e} = \text{I}_2 + 2\text{Cl}^-$ 负极电势: $\varphi_- = \varphi^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.762 \text{ V}$, 正极电势: $\varphi_+ = \varphi_1^\circ = +1.20 \text{ V}$ $E_1 = \varphi_+ - \varphi_- = 1.20 - (-0.762) = 1.96 \text{ V}$ (1分) $n_1 = 2$ (1分) 低放电电位 0.70V 对应的正极反应: $2\text{Cu}^{2+} + \text{I}_2 + 4\text{e} = 2\text{CuI}$ 负极电势: $\varphi_- = \varphi^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.76 \text{ V}$, 正极电势: $\varphi_+ = \varphi_2^\circ = +0.70 \text{ V}$ $E_2 = \varphi_+ - \varphi_- = 0.70 - (-0.76) = 1.46 \text{ V}$ (1分) $n_2 = 4$ (1分) 总的放电反应为: $2\text{ICl} + 2\text{CuCl}_2 + 3\text{Zn} = 2\text{CuI} + 3\text{ZnCl}_2$ 因此正负极组成为 $2\text{CuI} + 3\text{ZnCl}_2$ (1分) 储能密度: $\rho = \frac{(n_1 E_1 + n_2 E_2) F}{m(2\text{CuI} + 3\text{ZnCl}_2)}$ $= \frac{(2 \times 1.96 + 4 \times 1.46) \times 96485 / 3600}{2 \times 0.1904 + 3 \times 0.1364} = 331 \text{ (Wh/kg)}$ (2分) 共 7 分, 2 个电动势各 1 分, 2 个转移电子数各 1 分, 正确的正负极组成 1 分, 储能密度计算式 1 分, 正确答案 1 分</p>
<p>4-4 共 5 分</p>	<p>200 mA 恒电流放电 482 s 转移的电子数为 $0.200 \times 482 / 96485 = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol} = 1.00 \text{ (mmol)}$ (1分) 负极区 $\text{Zn} - 2\text{e} = \text{Zn}^{2+}$ 放电结束后电解质中 $[\text{Zn}^{2+}] = 1.0 + 1.00/2/1.0 = 1.5 \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$ (1分) 正极区: $2\text{Cu}^{2+} + \text{I}_2(\text{s}) + 4\text{e} = 2\text{CuI}(\text{s})$ 放电结束后电解质中 $[\text{Cu}^{2+}] = 1.0 - 1.00/2/1.0 = 0.5 \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$ (1分) 电池电动势: $E = \varphi_+ - \varphi_- = \varphi_2^\circ + \frac{0.0592}{4} \lg[\text{Cu}^{2+}]^2 - (\varphi^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + \frac{0.0592}{2} \lg[\text{Zn}^{2+}])$ $= \varphi_2^\circ - \varphi^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]}$ $= 0.70 - (-0.762) + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{0.5}{1.5}$ $= 1.45 \text{ V}$ (2分) 共 5 分, 转移电子数 1 分, 正负极组分正确 2 分, Nernst 方程 1 分, 正确答案 1 分</p>

第5题 水的结构 (24分, 占9%)

<p>5-1-1 共3分</p>	<p>6 (3分)</p>
<p>5-1-2 共5分</p>	<p>氢可能占据位置的微观状态数: $\Omega = 2^{2N_A} \times (\frac{6}{16})^{N_A} = (\frac{3}{2})^{N_A}$ (3分)</p> <p>自然冰结构中的残余熵: $S = k \ln \Omega = k \ln (\frac{3}{2})^{N_A} = k N_A \ln (\frac{3}{2}) = R \ln (\frac{3}{2})$ (2分)</p> <p>$= 8.314 \times 0.4055 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 3.371 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$</p>
<p>5-2-1 共10分</p>	<p>晶胞中有2个O原子, 分别处在晶胞原点和体心, 其坐标为: (0, 0, 0); (1/2, 1/2, 1/2) (共2分) 每正确答案1分。 每一错误答案扣一分, 扣至零分为止</p> <p>晶胞中应该有4个H原子, 但占据8个位置: H原子位于立方晶胞体的对角线上, 成对按照四面体方式围绕氧原子分布</p> <p>立方体对角线: $d = \sqrt{3}a = 1.732 \times 0.330 \text{ nm} = 0.572 \text{ nm}$</p> <p>离原点最近的两个氢原子的位置和坐标, 3个坐标参数相等, 为(x, x, x) 第1个可根据O-H键长直接计算: $0.0972 \text{ nm} / 0.572 \text{ nm} = 0.170$ 第2个则根据O-H键长和位置: $1/2 - 0.170 = 0.330$</p> <p>8个H原子的位置分别是: (共8分) 每正确答案1分 每一错误答案扣一分, 扣至零分为止</p> <p>(0.170, 0.170, 0.170) (0.330, 0.330, 0.330) (0.830, 0.830, 0.170) (0.670, 0.670, 0.330) (0.830, 0.170, 0.830) (0.670, 0.330, 0.670) (0.170, 0.830, 0.830) (0.330, 0.670, 0.670)</p> <p>学生只给答案, 不要求计算过程</p>
<p>5-2-2 共3分</p>	<p>冰VII晶胞中包含2个水分子,</p> <p>晶胞体积 $V = a^3 = (0.330 \text{ nm})^3 = 3.59 \times 10^{-2} \text{ nm}^3 = 3.59 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$</p> <p>(1分)</p> <p>密度</p> <p>$\rho = \frac{Z \times M}{N_A \times V} = \frac{2 \times 18.0 \text{ g mol}^{-1}}{6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 3.59 \times 10^{-23} \text{ cm}^3} = 1.67 \text{ g cm}^{-3}$ (2分)</p>
<p>5-2-3 共3分</p>	<p>冰VII的密度远大于自然冰的密度(1分), 光靠压强的增大使之压缩不足以引起这么大的变化, 说明其结构有显著的调整, 从图5.2(c)可以看出, 冰VII具有金刚石型的二重穿插结构, 空旷度大大降低, 密度显著增大。(2分)</p>

第6题 量子点 (共38分; 17%)

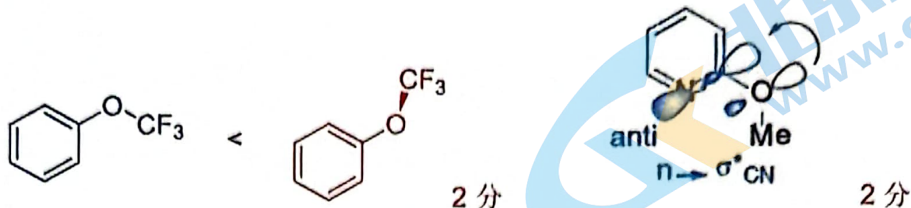
<p>6-1-1 共6分</p>	<p>$Cd^{2+} + HSe^{-} + OH^{-} = CdSe + H_2O$ (2分)</p> <p>(a) 防止含硒物种 (HSe^{-}, Se^{2-} 或者 $CdSe$) 的氧化 (1分)</p> <p>(b) 使所得 $CdSe$ 量子点表面为 Cd^{II} 层, 可以和保护剂结合 (1分)</p> <p>(c) 保护剂的巯基可以和 Cd^{II} 络合, 保护量子点并防止其长大, (1分)</p> <p>另一端的羧酸根亲水, 可以使量子点在水溶液中充分分散并保持 (1分)。</p>
<p>6-1-2 共4分</p>	<p>$4Cd^{2+} + 4SeO_3^{2-} + 6BH_4^{-} + 12H_2O \rightarrow 4CdSe + 6B(OH)_4^{-} + 12H_2$ (4分)</p>
<p>6-2-1 共1分</p>	<p>(b) 红移(向长波长方向移动) (1分)</p>
<p>6-2-2 共3分</p>	<p>(b) 变宽; (1分)</p> <p>这是因为量子点大小不均匀(1分), 说明其长大过程中需要控制(1分)。</p>
<p>6-3-1 共3分</p>	<p>对 A^* 做稳态近似, 有: $I_0 - k_f[A^*] - k_d[A^*] = 0$ (1分)</p> $[A^*] = \frac{I_0}{k_f + k_d} \quad (1分)$ <p>依题意, $r_f = k_f[A^*]$, 及 $\phi = F/I_0 = r_f/I_0$, 可得</p> $\phi = \frac{r_f}{I_0} = \frac{k_f[A^*]}{I_0} = \frac{k_f I_0}{I_0(k_f + k_d)} = \frac{k_f}{k_f + k_d} \quad (1分)$
<p>6-3-2 共3分</p>	<p>A^* 向 A 转化的反应有: $\begin{cases} A^* \xrightarrow{k_f} A + h\nu \\ A^* \xrightarrow{k_d} A \end{cases}$</p> <p>有: $\frac{d[A^*]}{dt} = - (k_f + k_d)[A^*]$ (1分)</p> <p>积分式为: $\ln[A^*]/[A^*]_0 = - (k_f + k_d)t$ (1分)</p> <p>荧光寿命 τ_0 满足 $\frac{1}{e} = \frac{[A^*]}{[A^*]_0} = e^{-(k_f + k_d)\tau_0}$</p> $\tau_0 = \frac{1}{k_f + k_d} \quad (1分)$
<p>6-4-1 共2分</p>	<p>$\phi = \frac{k_f}{k_f + k_d + k_q[Q]}$ (1分)</p> <p>$\tau = \frac{1}{k_f + k_d + k_q[Q]}$ (1分)</p>
<p>6-4-2 共2分</p>	<p>$\phi = \frac{k_f}{k_f + k_d}$ (1分)</p> <p>$\tau = \frac{1}{k_f + k_d}$ (1分)</p>

<p>6-5-1 共 2 分</p>	$K = \frac{k_q}{k_f + k_d} \quad (2 \text{ 分})$ $\frac{F_0}{F} = \frac{\phi_0}{\phi} = \left(\frac{k_f}{k_f + k_d} \right) / \left(\frac{k_f}{k_f + k_d + k_q[Q]} \right)$ $= \frac{k_f + k_d + k_q[Q]}{k_f + k_d} = 1 + \frac{k_q}{k_f + k_d} [Q]$
<p>6-5-2 共 4 分</p>	<p>静态淬灭过程中，淬灭剂 Q 与 A 间存在化学平衡：$A + Q \rightleftharpoons AQ$</p> $K_s = \frac{[AQ]}{[A][Q]} \quad \text{或} \quad \frac{[AQ]}{[A]} = K_s[Q] \quad (1 \text{ 分})$ <p>即有：$\frac{[A]_0}{[A]} = \frac{[A] + [AQ]}{[A]} = 1 + \frac{[AQ]}{[A]} = 1 + K_s[Q] \quad (1 \text{ 分})$</p> <p>无淬灭剂 Q 存在时，荧光分子 A 的浓度为 $[A]_0$，有淬灭剂 Q 存在时，荧光分子的浓度（游离 A 的浓度）$[A] = \frac{1}{1 + K_s[Q]} [A]_0$，则有 $F = \frac{1}{1 + k_s[Q]} F_0$</p> $\frac{F_0}{F} = 1 + K_s[Q] \quad (1 \text{ 分})$ $K = K_s \quad (1 \text{ 分})$
<p>6-6-1 共 2 分</p>	<p>通过线性拟合处理，结果为 $F_0/F = 1 + 0.178 c_{dAMP} / (\text{m mol L}^{-1}) \quad (1 \text{ 分})$</p> <p>如果分别采用两组数据求算，结果在 0.17~0.19 之间，也可得 2 分</p> <p>淬灭系数：$K = 0.178 (\text{m mol L}^{-1})^{-1} = 178 (\text{L mol}^{-1}) \quad (1 \text{ 分})$</p>
<p>6-6-2 共 6 分</p>	<p>若为动态淬灭机制，对比 6-3-2 和 6-5-1 中的公式，知 $K = \tau_0 k_q \quad (1 \text{ 分})$</p> $k_q = K / \tau_0 = 178 (\text{L mol}^{-1}) / (40 \times 10^{-9} \text{ s}) = 4.45 \times 10^9 (\text{L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) \quad (1 \text{ 分})$ <p>若为静态淬灭机制，$K_s = K = 0.178 (\text{m mol L}^{-1})^{-1} \quad (1 \text{ 分})$</p> <p>不能。(1 分) 可以监测衰减过程，如果不随淬灭剂浓度变化，则为静态机制；</p> <p>(1 分) 如果随淬灭剂浓度变大而衰减加快，则为动态机制。(1 分)</p>

第7题 基本概念 (10%)

7-1 分别画出三氟甲氧基苯和 2-甲氧基吡啶的优势构象。

答案:



7-2 试比较以下两组自由基断裂化反应的相对速率(断裂的键已用箭头标出), 并简要解释你的判断。

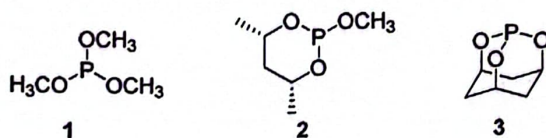
7-2-1

答案: A 快 (1 分), 五元环张力更大 (1 分) 共 2 分

7-2-2

答案: A 快 (1 分), B 中给电子基团的共轭作用使该键具有双键的性质 (1 分) 共 2 分

7-3 给以下三个化合物的电离势从高到低进行排序。



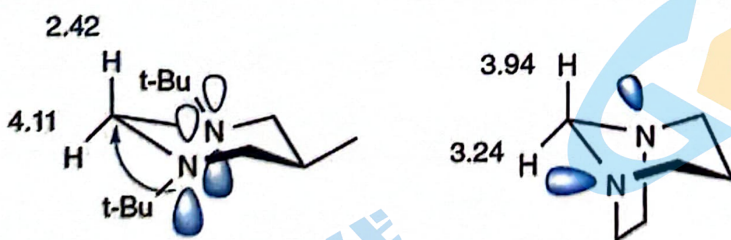
答案:

1 < 2 < 3: 只有正确排序才给分, 其它答案不得分, 共 2 分。

7-4-1 将以下两种化合物中心 C 原子所连接 H 的化学位移从大到小进行排列。

答案: 1 > 2 只有正确排序才给分, 其它答案不得分, 共 2 分。

7-4-2 画出以下化合物的立体结构将以下两个化合物箭头所指 H 的化学位移从大到小进行排列。



答案:

每个结构 1 分, 孤对点所在朝向必须准确, 共 2 分

2 > 1 只有正确排序才给分, 其它答案不得分, 共 1 分。

7-5

答案: a 1 分

7-6

答案: b 和 d 选对一个给 1 分, 选错 1 个扣 1 分, 扣完为止, 共 2 分;

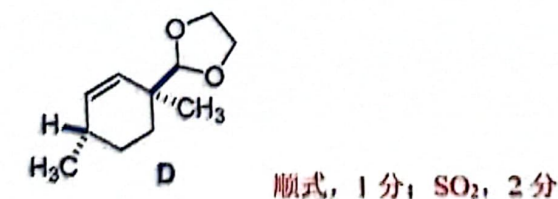
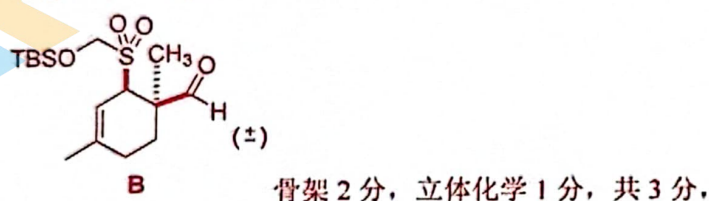
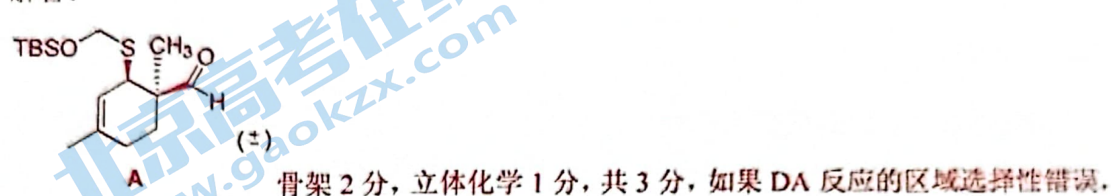
第8题 (22分, 占13%) 杂原子参与的ene反应

8-1

<p style="text-align: center;">A</p>	<p style="text-align: center;">B</p>
<p>骨架2分, 立体化学1分, 共3分, 其他结构不得分。</p>	<p>双键构型E1分, C1: S; C2: R, 各1分, 共3分, 其他结构不得分。</p>

8-2

解答:



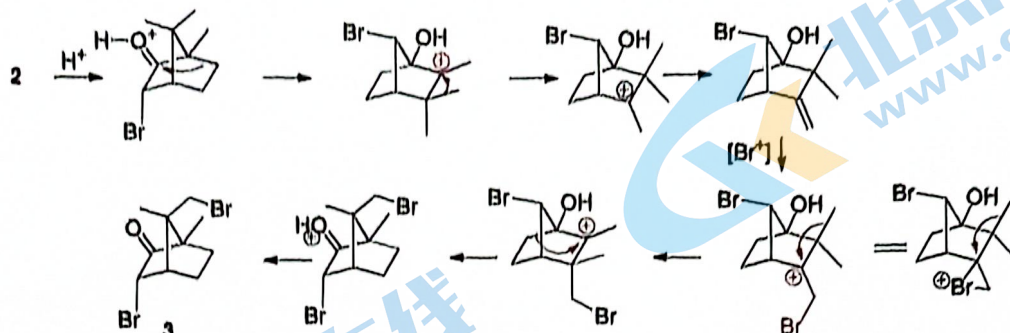
8-3 依据以上信息, 完成以下反应:

<p>8-3-1</p> <p style="text-align: center;">18 (75%)</p> <p>骨架1分, 立体化学1分, 共2分, 其他结构不得分。</p>	<p>8-3-2</p> <p style="text-align: center;">25%, 88% d₁</p> <p>D代化合物: 骨架1分, 立体化学1分, 共2分, 其他结构不得分。 第二个化合物: 1分, 共3分</p>
---	--

第9题 (18分, 占11%) 重排反应

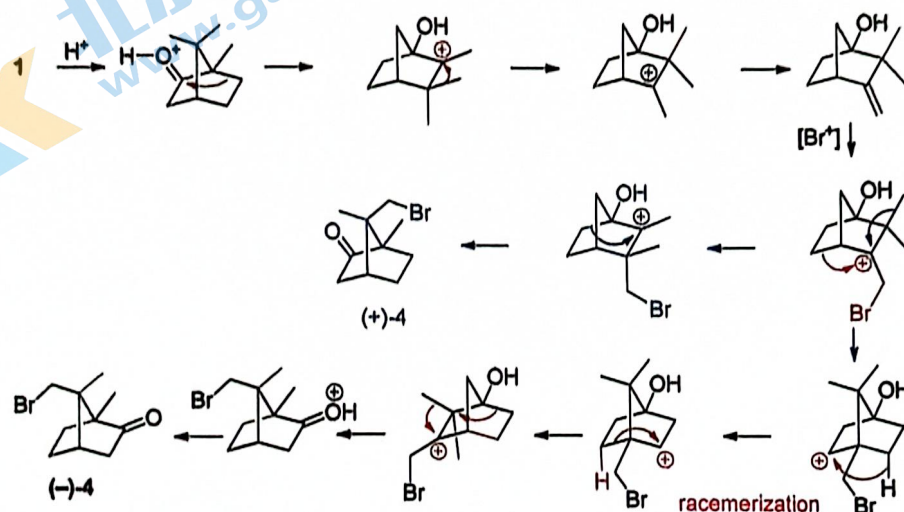
答案:

9-1



每个1分, 共7分;

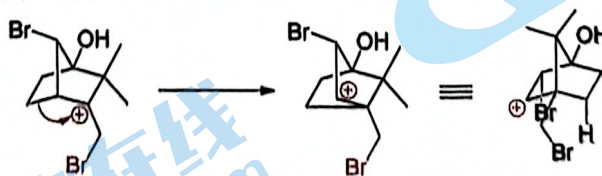
9-2 画出从(+)-1生成(-)-4的关键中间体。



每个1分, 共9分;

9-3 简要解释为何化合物2在溴化过程中不易外消旋化; 而(+)-1则发生外消旋化。

答案: 2中吸电子基团溴具有使Wagner-Meerwein迁移中碳正离子不稳定的特征, 导致1,2-迁移的活化能升高。2分



关于我们

北京高考在线创办于 2014 年，隶属于北京太星网络科技有限公司，是北京地区极具影响力的中学升学服务平台。主营业务涵盖：北京新高考、高中生涯规划、志愿填报、强基计划、综合评价招生和学科竞赛等。

北京高考在线旗下拥有网站门户、微信公众平台等全媒体矩阵生态平台。平台活跃用户 50W+，网站年度流量数千万量级。用户群体立足于北京，辐射全国 31 省市。

北京高考在线平台一直秉承“精益求精、专业严谨”的建设理念，不断探索“K12 教育+互联网+大数据”的运营模式，尝试基于大数据理论为广大中学和家长提供新鲜的高考资讯、专业的高考政策解读、科学的升学规划等，为广大高校、中学和教科研单位提供“衔接和桥梁纽带”作用。

平台自创办以来，为众多重点大学发现和推荐优秀生源，和北京近百所中学达成合作关系，累计举办线上线下升学公益讲座数千场，帮助数十万考生顺利通过考入理想大学，在家长、考生、中学和社会各界具有广泛的口碑影响力

未来，北京高考在线平台将立足于北京新高考改革，基于对北京高考政策研究及北京高校资源优势，更好的服务全国高中家长和学生。

推荐大家关注北京高考在线网站官方微信公众号：**京考一点通**，我们会持续为大家整理分享最新的高中升学资讯、政策解读、热门试题答案、招生通知等内容！

