

西南大学

2008年攻读 博 士学位研究生入学考试试题
硕

学科、专业：化学各专业 研究方向：

试题名称：有机化学及物理化学 试题编号：846

(答题一律做在答题纸上，并注明题目番号，否则答题无效)

有机化学部分

一、单项选择 (1分/小题, 共25分)

- 1、下列化合物中没有芳香性的是：()
(A) 吡啶 (B) 吡喃
(C) 呋喃 (D) 吡咯
- 2、下列单糖与苯肼作用不能形成D-(+)-葡萄糖脎的是：()
(A) D-(+)-葡萄糖 (B) D-(-)-果糖
(C) D-(+)-甘露糖 (D) D-(+)-半乳糖
- 3、下列重排反应中，未经过酰基氮烯活性中间体而发生重排的是：()
(A) Wolff 重排 (B) Hofmann 重排
(C) Curtius 重排 (D) Schmidt 重排
- 4、下列化合物中碱性最弱的是：()
(A) 二甲胺 (B) 甲胺
(C) 苯胺 (D) 氢氧化四甲胺
- 5、下列哪种化合物不能作为相转移剂：()
(A) 氯化甲基三辛基铵 (B) DMSO
(C) $[(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3)_3\text{P}^+(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3\text{Br}^-]$ (D) 18-冠-6

- 6、下列哪种反应一般不用于制备伯胺：()
- (A) 氨的直接烃化 (B) Ritter 反应
(C) Gabriel 合成法 (D) 硝基化合物的还原
- 7、下列化合物按酸性减弱的顺序排列是：()
- a. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$; b. NCCOOH ; c. $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$; d. $\text{CH}\equiv\text{CCOOH}$
- (A) bcda (B) dcba
(C) dcab (D) bdca
- 8、下列哪种物质可以作为安息香缩合的催化剂：()
- (A) NaOH (B) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa}$
(C) NaNH_2 (D) NaCN
- 9、下列羰基化合物与氢氰酸加成时平衡常数 K 值由大到小的顺序排列是：()
- a. CH_3CHO ; b. CH_3COCH_3 ; c. Cl_3CCHO ; d. $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$
- (A) cabd (B) acbd
(C) abcd (D) bdca
- 10、下列哪一种反应不属于醛酮的化学性质：()
- (A) Clemmenson 还原 (B) Wittig 反应
(C) Cannizzaro (坎尼扎罗) 反应 (D) Claisen 缩合
- 11、下列化合物中发生亲电取代反应活性最大的是 ()
- A. 苯 B. 甲苯 C. 苯酚 D. 硝基苯
- 12、下列化合物中，属于单糖的是：()
- (A) 糖原 (B) 麦芽糖
(C) 木糖醇 (D) 核糖
- 13、Hofmann 重排中，经过的主要活性中间体是：()
- (A) 碳正离子 (B) 酰基碳烯
(C) 酰基氮烯 (D) 碳负离子
- 14、下列化合物中碱性最强的是：()
- (A) 甲胺 (B) 邻苯二甲酰亚胺
(C) 苯胺 (D) 氢氧化四甲胺

15、下列羰基与同一亲核试剂作用，活性最大的是：()

(A) 三氯乙醛

(B) 乙醛

(C) 丙酮

(D) 苯乙酮

16、不与 C_2H_5MgBr 反应的是 ()

A. $CH_3CH_2OCH_2CH_3$, B. CH_3OH C. HCl D. H_2O

17、关于 2,4-戊二酮的性质，描述不正确的是：()

(A) 2,4-戊二酮的烯醇盐能生成分子内氢键，因此在液体中烯醇含量较高

(B) 2,4-戊二酮能溶于氢氧化钠水溶液，与金属钠作用生成烯醇盐，同时放出氢气

(C) 2,4-戊二酮容易与重金属盐生成稳定的螯合物，但不能使 $FeCl_3$ 溶液显色

(D) 2,4-戊二酮分子中，亚甲基在两个羰基的影响下，其酸性比一般的醛酮强，容易起各种反应，称为活性亚甲基

18、下列化合物中没有芳香性的是：()

(A) 吡啶

(B) THF

(C) 呋喃

(D) 吡咯

19、下列化合物中酸性最强的是：()

(A) 苯甲酸

(B) 对甲苯甲酸

(C) 对硝基苯甲酸

(D) 对甲氧基苯甲酸

20、下列哪一种反应不属于羧酸酯的化学性质：()

(A) 酮醇缩合

(B) Wittig 反应

(C) Dieckmann 缩合

(D) Claisen 缩合

21. 下面各碳正离子中最不稳定的的是 ()

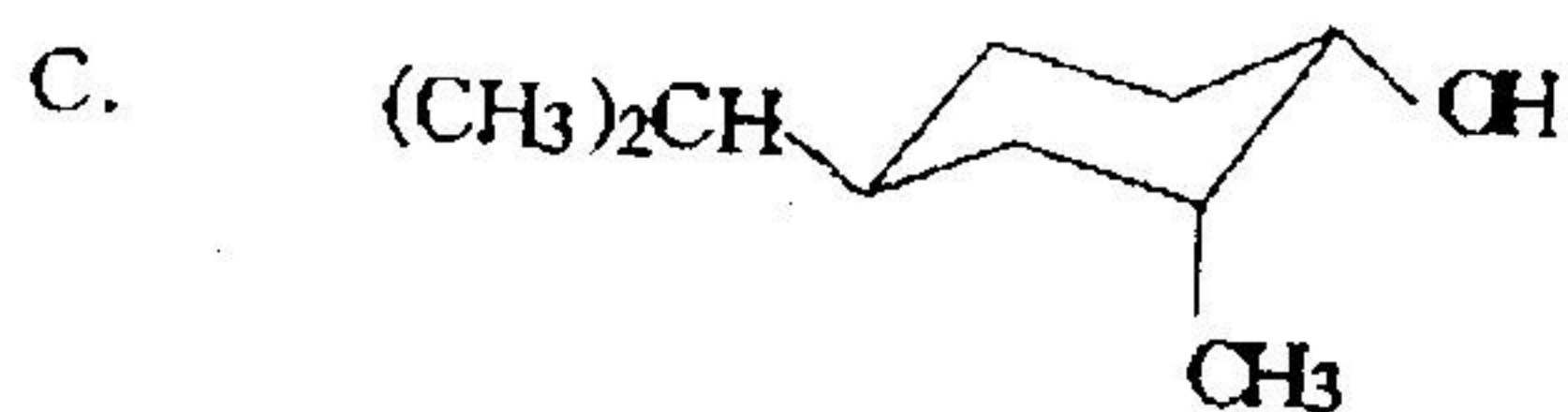
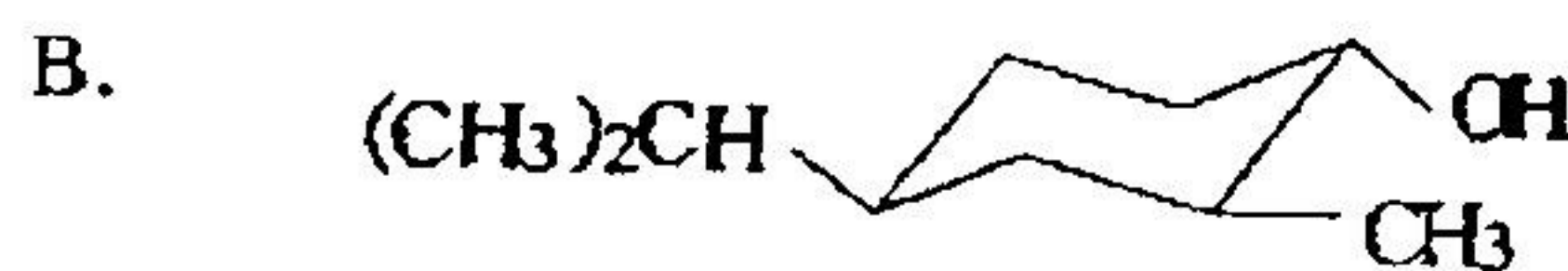
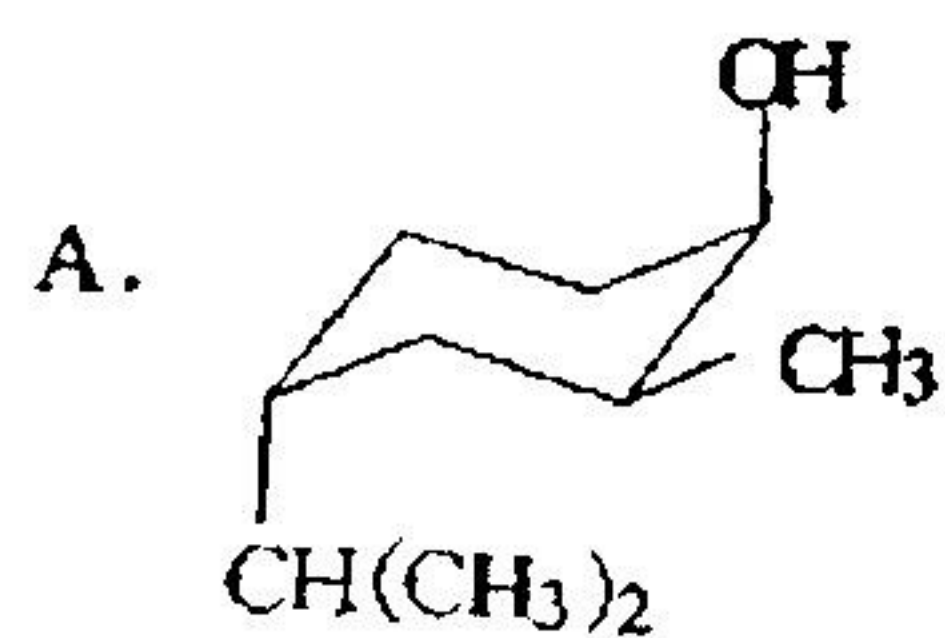
(A) $ClCH_2C^+HCH_2CH_3$

(B) $CH_3C^+HCH_2CH_3$

(C) $CF_3C^+HCH_2CH_3$

(D) $CH_3OC^+HCH_2CH_3$

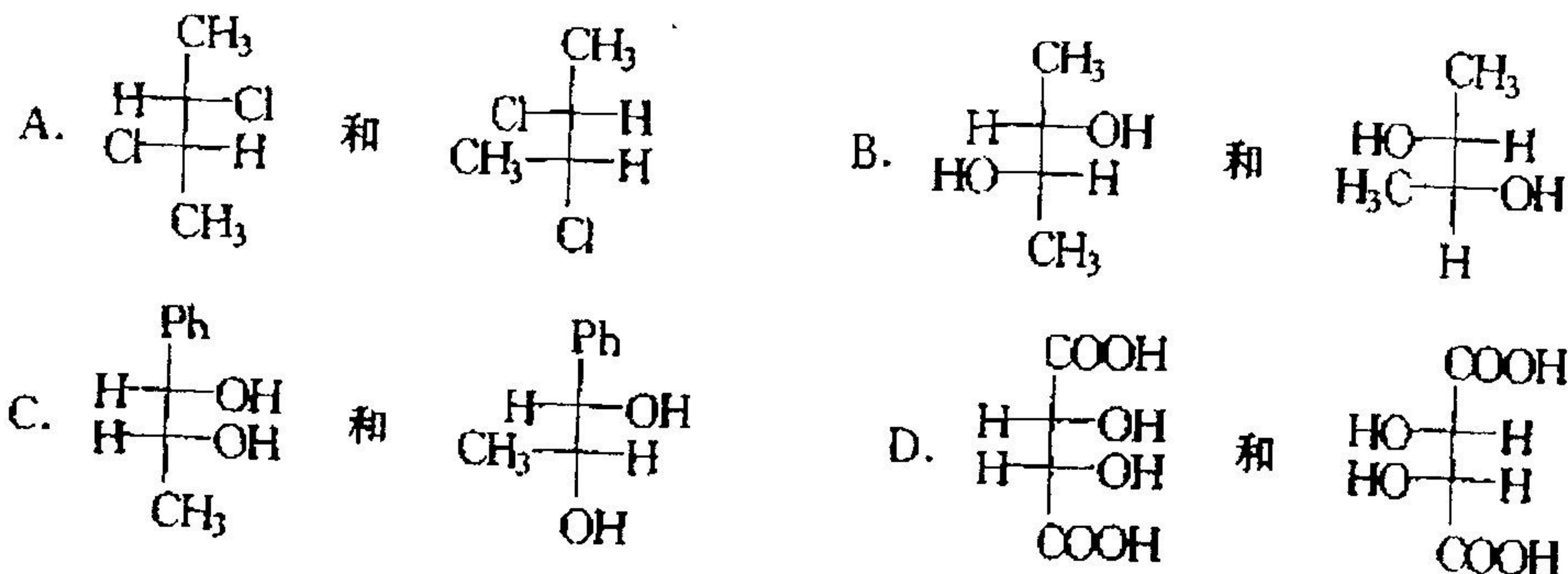
22. 下列化合物构象中最稳定的是()



23 烯键上加成常常是反式加成，但是下列加成中哪一种是顺式的 ()

- A. Br_2/CCl_4 B. ①浓 H_2SO_4 , ② H_2O C. H_2/Pt D. Cl_2/OH^-

24 下列各对化合物是对映体的是 ()

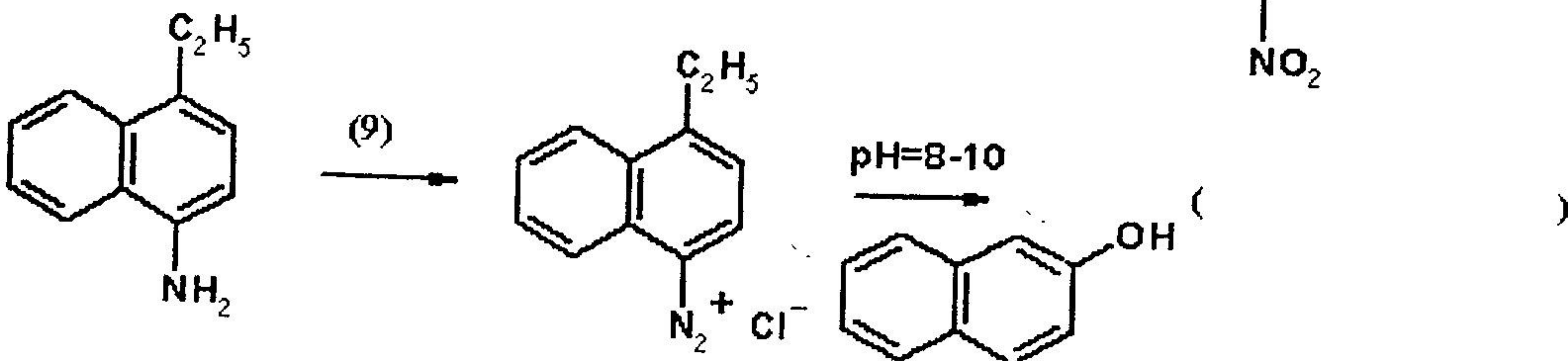
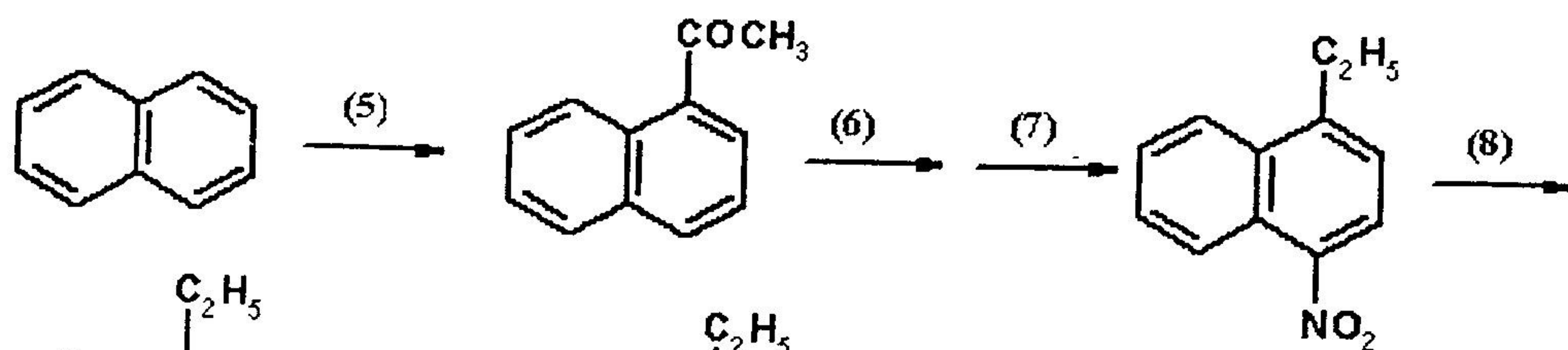
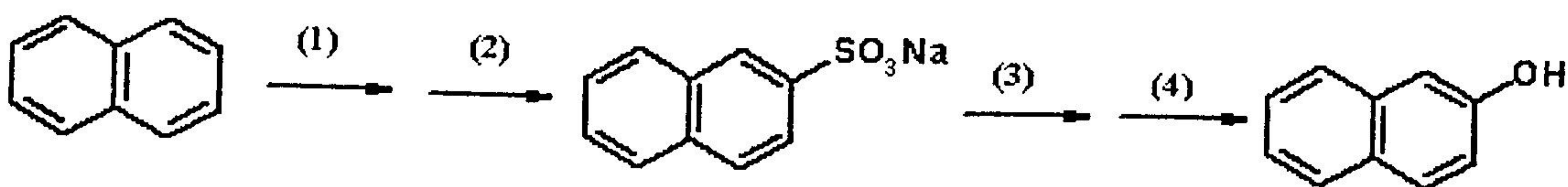


25  与  之间的相互关系是 ()

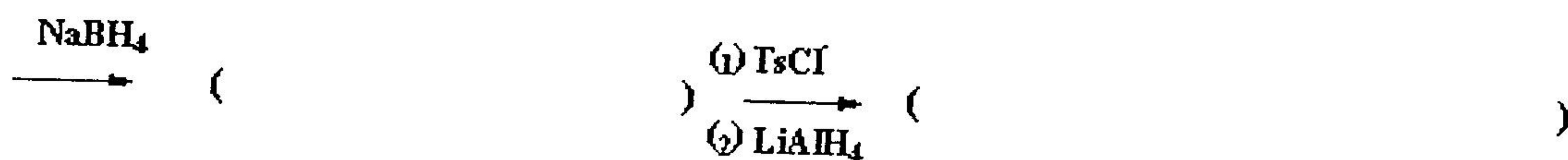
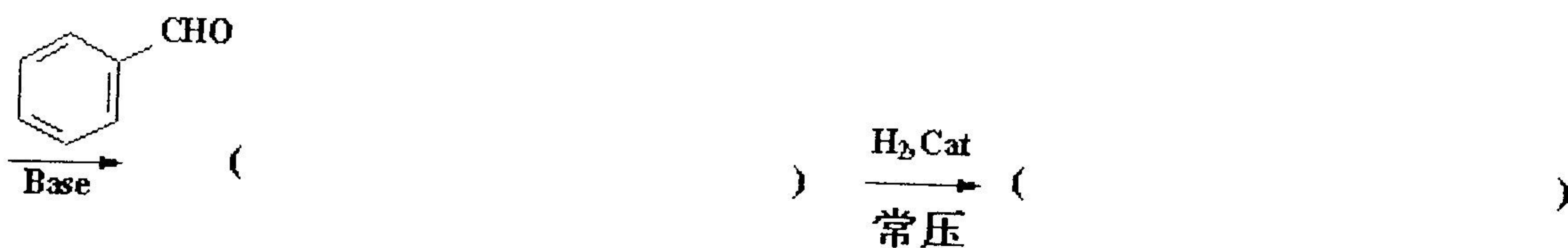
- A. 对映异构体 B. 非对映异构体 C. 顺反异构体 D. 构象异构体

二. 完成下列反应条件和产品结构 (每空 1.5 分, 共 24 分)

(1)

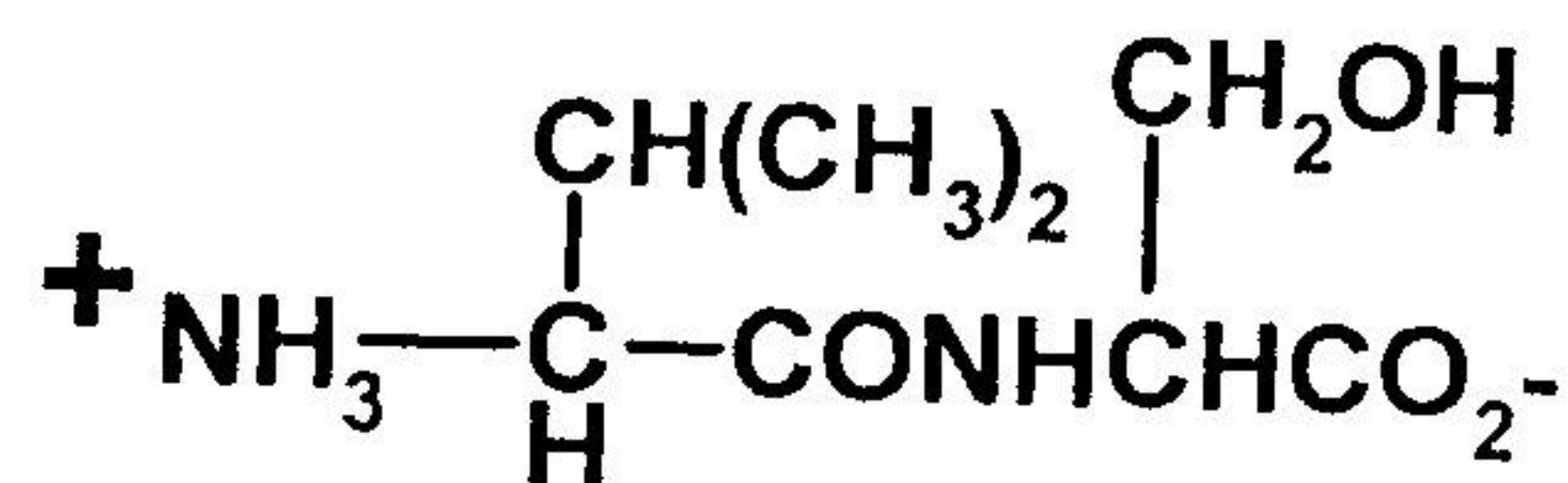


(2)

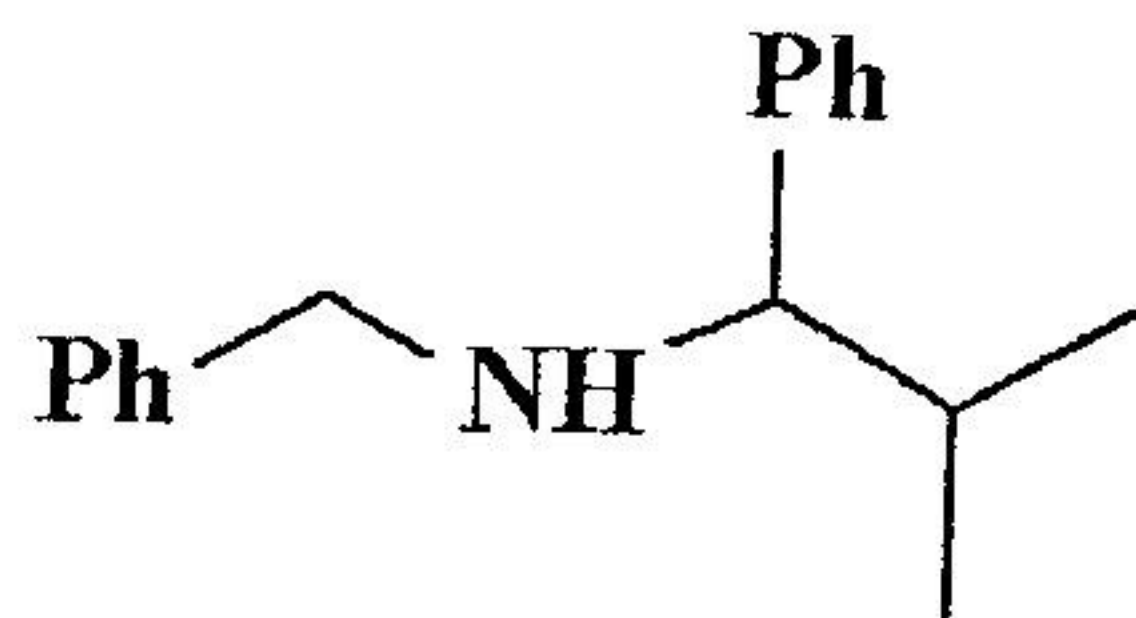


三. 合成题 (每小题 8 分, 共 16 分)

(1) 以相应的氨基酸为起始物合成下面结构的二肽。



(2) 以苯和少于四个碳原子 (包括四个) 的有机物为原料合成下面化合物



四. 应用题 (10 分)

在某天然产物中得到一种有机物比分子式为 H, 分子式 $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$, 经酸性高锰酸钾氧化后得到有机物 A 和 B。A 经高碘酸氧化后得到分子式为 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ 的某碳酸和 CO_2 。而 B 可由环戊二烯和乙烯经双烯加成的产物以酸性高锰酸钾氧化得到。

(1) 请给出化合物 A、B 和 H 结构简式 (可用键线式表示) (各 2 分)。

(2) 画出化合物 B 的立体异构体 (共 4 分)

物理化学部分

一. 判断题 (10 分)

凡认为正确的请在填上√号, 错误的填上×号

1. 对气态物质, 其 $C_p - C_v = nR$ 。
2. 原电池的正极即为阳极, 负极即为阴极。
3. 在一个给定的系统中, 物种数可以因分析问题的角度的不同而不同, 但独立组分数是一个确定的数。
4. 一个化学反应的级数越大, 其反应速率也越大。
5. 单分子反应一定是基元反应。
6. 理想气体反应, 定温定容条件下添加惰性组分时, 平衡将向左移动。
7. 催化剂在反应前后所有性质都不改变。
8. 系统从同一始态出发, 经绝热不可逆到达的终态, 若经热可逆过程, 则一定达不到此终态。
9. 溶液表面张力总是随溶液浓度的增大而减少。
10. 不可能用简单精馏的方法将二组分恒沸混合物分离为两个纯组分。

二. 选择题 (30 分)

1. 反应 $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{NO}_2(\text{g})$ 是放热的, 当反应在某温度、压力下达平衡时, 若使平衡向右移动, 则应采取的措施是 ()
(A) 降低温度和减小压力 (B) 升高温度和增加压力
(C) 升高温度和减小压力 (D) 降低温度和增加压力
2. 某反应 $\text{A} \rightarrow \text{Y}$, 如果反应物 A 的浓度减少一半, 它的半衰期也缩短一半, 则该反应的级数为 ()
(A) 0.5 级 (B) 0 级 (C) 1 级 (D) 2 级

3. 某一反应在一定条件下最大转化率为 40%，在同样条件下，当加入催化剂后，其转化率将： ()
- (A) 等于 40% (B) 小于 40% (C) 大于 40% (D) 不确定
4. 对二组分体系，平衡时最多能有几相共存 ()
- (A) 2 (B) 3 (C) 4 (D) 5
5. 用补偿法（对消法）测定可逆电池的电动势时，主要为了： ()
- (A) 消除电极上的副反应 (B) 在可逆情况下测定电池电动势
(C) 减少标准电池的损耗 (D) 简便易行
6. 选出下列参数中属于强度性质的量： ()
- (A) 摩尔体积 V_m ; (B) 热容量 C_p ; (C) 体积 V ; (D) 质量 m 。
7. 1-1 型电解质溶液的摩尔电导率可以看作是正负离子的摩尔电导率之和，这一规律只适用于： ()
- (A) 强电解质 (B) 弱电解质 (C) 无限稀释电解质溶液 (D) 摩尔浓度为 1 的溶液
8. 对于物理吸附的描述中，哪一条是不正确的？ ()
- (A) 吸附力来源于范德华力，其吸附一般不具有选择性
(B) 吸附热较小
(C) 吸附层可以是单分子层或多分子层
(D) 吸附速度较小
9. 已知反应 $2\text{NH}_3 = \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ 在等温条件下，标准平衡常数为 0.25，那么，在此条件下，氨的合成反应 $(1/2)\text{N}_2 + (3/2)\text{H}_2 = \text{NH}_3$ 的标准平衡常数为： ()
- (A) 4 (B) 0.5 (C) 2 (D) 1
10. 下列反应存在于同一系统中，气体都是理想气体： ()
- (1) $2\text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{CO}_2(\text{g})$; $K_p(1)$
(2) $\text{C}(\text{石墨}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g})$; $K_p(2)$
(3) $\text{C}(\text{石墨}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g})$; $K_p(3)$
- 则它们的压力平衡常数间的关系是
- (A) $K_p(1) = 2[K_p(3) + K_p(2)]$; (B) $K_p(1) = 2[K_p(3)/K_p(2)]$;
(C) $K_p(1) = [K_p(3)/K_p(2)]^{1/2}$; (D) $K_p(1) = [K_p(3)/K_p(2)]^2$
11. 反应 $\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) = \text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$ 在恒温恒压下进行，当加入某种催化剂，该反应速度明显加快，不存在催化剂时，反应的平衡常数为 K ，活化能为 E ，存在催化剂时，反应的平衡常数为 K' ，活化能为 E' ，则存在下面的关系 ()
- (A) $K' = K, E' = E$ (B) $K' < K, E' > E$

(C) $K' = K, E' < E$

(D) $K' < K, E' < E$

12. 某反应的速度常数为 0.462 分^{-1} , 其初始浓度为 0.1 mol/L , 反应的半衰期为 ()

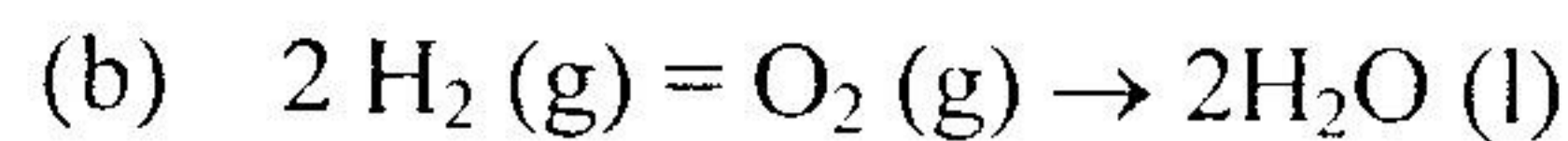
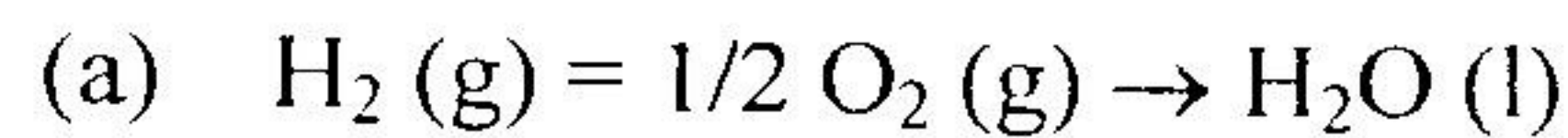
(A) 1.5 分

(B) 21.6 分

(C) 0.108 分

(D) 3 分

13. 某电池电池反应可写成:



用 E_a 、 E_b 表示反应的电动势, K_a 、 K_b 表示相应反应的平衡常数, 则有 ()

(A) $E_a = E_b, K_a = K_b$

(B) $E_a \neq E_b, K_a = K_b$

(C) $E_a = E_b, K_a \neq K_b$

(D) $E_a \neq E_b, K_a \neq K_b$

14. 电极 $\text{AgNO}_3(m_1)|\text{Ag}(\text{s})$ 与 $\text{ZnCl}_2(m_2)|\text{Zn}(\text{s})$ 组成电池时, 可作为盐桥盐的是: ()

(A) KCl

(B) NaCl

(C) NH_4Cl

(D) KNO_3

15. 某理想气体的 $\gamma = C_p/C_v = 1.40$, 则该气体应为:

(A) 单原子分子气体

(B) 双原子分子气体

(C) 三原子分子气体

(D) 四原子分子气体

三. 证明题 (5分)

证明:
$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$$

四. 计算题 (30分)

(一). 有 2 mol 理想气体, 从 $V_1 = 15.0 \text{ dm}^3$ 到 $V_2 = 40.0 \text{ dm}^3$, 经下列三种不同过程, 分别求出其相应过程中所做的功, 并判断何者为可逆过程?

(1) 在 298 K 时等温可逆膨胀; (2) 在 298 K 时, 保持外压为 100 kPa , 做等外压膨胀; (3) 始终保持气体的压力和外压不变, 将气体从 $T_1 = 298 \text{ K}$ 加热到 T_2 , 使体积膨胀到 V_2 . (10分)

(二). 电池 $\text{Pt} | \text{H}_2(p^\ominus) | \text{H}_2\text{SO}_4(0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | \text{O}_2(p^\ominus) | \text{Pt}$, (1) 写出该电池的电极及电池反应。(2) 求 298 K 时, 该电池的温度系数。已知该电池的电动势 $E = 1.228 \text{ V}$, $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus = -285.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. (10分)

(三). 已知碳-14 (^{14}C) 的半衰期为 5730 年, 现有一出土文物的古代织物残片待鉴定, 经测定其含 ^{14}C 的量为 72% , 问该织物为多少年以前所造? (10分)