

# 中山 大 学

## 二 00 九年攻读硕士学位研究生入学考试试题

科目代码: 644

科目名称: 化学(A)

考试时间: 1 月 11 日 上 午

### 考 生 须 知

全部答案一律写在答题纸上,  
答在试题纸上的不得分! 请用蓝、  
黑色墨水笔或圆珠笔作答。答题  
要写清题号, 不必抄题。

(一) 选择题 (每题 1 分, 共计 30 分) 选择正确答案的代号写在答题纸上, 并注明题号。

(1) 对于配合物中心体的配位数, 说法不正确的是 ( )

- A 直接与中心体键合的配位体的数目
- B 直接与中心体键合的配位原子的数目
- C 中心体接受配位体的孤对电子的对数
- D 中心体与配位体所形成的配价键数

(2) 往  $1\text{dm}^3$   $0.10\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  HAc 溶液中加入一些 NaAc 晶体并使之溶解, 会发生的情况是 ( )

- A. HAc 的  $K_a$  值增大
- B. HAc 的  $K_a$  值减小
- C. 溶液的 pH 值增大
- D. 溶液的 pH 值减小

(3) 水中加入乙二醇, 则溶液的: ( )

- A. 蒸气压下降;
- B. 蒸气压上升;
- C. 凝固点升高;
- D. 沸点降低.

(4) 室温下, 稳定状态的单质的标准摩尔熵为 ( )

- A. 零
- B. 大于零
- C. 小于零

(5) 在相同温度下, 某气体的扩散速率是  $\text{CH}_4$  的  $1/2$ , 则这种气体最可能是 ( )

- A.  $\text{CO}_2$
- B.  $\text{O}_2$
- C.  $\text{SO}_2$
- D.  $\text{SO}_3$

(6) 在稀  $\text{NH}_3$  溶液中加入等物质的量的固体  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 则混合溶液中不发生变化的量是: ( )

- A. 电离度;
- B. 溶液的 pH 值;
- C.  $\text{OH}^-$  的浓度;
- D. 电离常数。

(7) 对于封闭体系, 体系与环境间 ( )

- A. 既有物质交换, 又有能量交换;
- B. 没有物质交换, 只有能量交换;
- C. 既没物质交换, 又没能量交换;
- D. 没有能量交换, 只有物质交换。

(8) 设  $\text{AgCl}$  在水中, 在  $0.01\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{CaCl}_2$  中, 在  $0.01\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{NaCl}$  中以及在  $0.05\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{AgNO}_3$  中的溶解度分别为  $s_0, s_1, s_2$  和  $s_3$ , 这些量之间的正确关系是 ( )

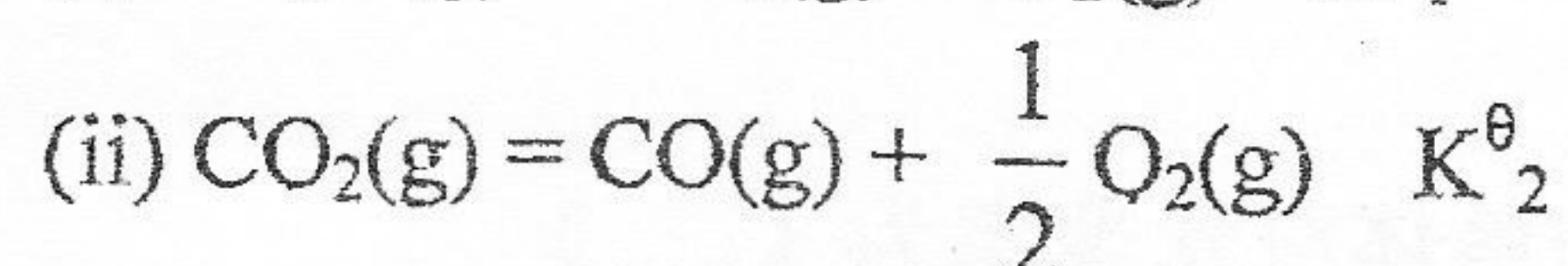
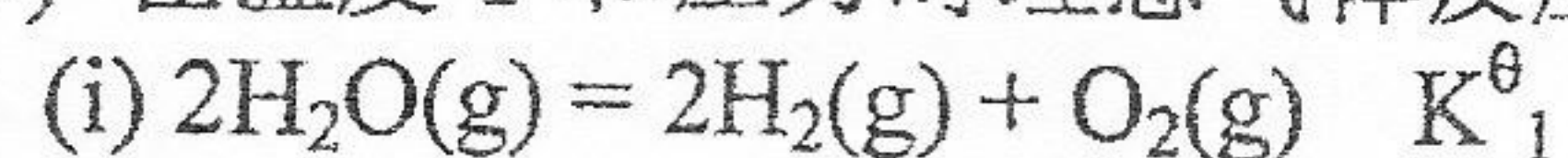
- A.  $s_0 > s_1 > s_2 > s_3$
- B.  $s_0 > s_2 > s_1 > s_3$
- C.  $s_0 > s_1 = s_2 > s_3$
- D.  $s_0 > s_2 > s_3 > s_1$

考试完毕, 试题和草稿纸随答题纸一起交回。

第 1 页 共 8 页



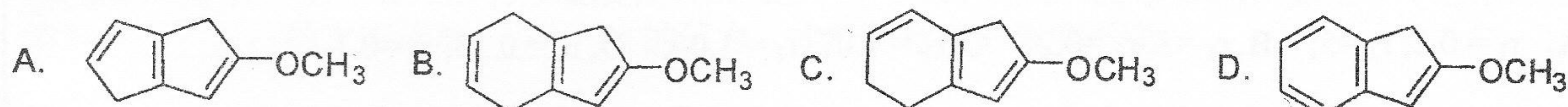
(9) 在温度  $T$  和压力时理想气体反应:



则反应: (iii)  $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$  的  $K_3^\theta$  应为 ( )

A.  $K_3^\theta = K_1^\theta / K_2^\theta$       B.  $K_3^\theta = K_1^\theta \cdot K_2^\theta$       C.  $K_3^\theta = \sqrt{K_1^\theta} / K_2^\theta$

(10) 下列化合物中, ( ) 在紫外光谱中的最大吸收波长 ( $\lambda_{\text{max}}$ ) 最长.



(11)  $\text{NH}_3$  分子中的 N 原子采用的杂化轨道类型是 ( )

- A. 等性  $\text{sp}^3$       B. 等性  $\text{sp}^2$   
C. 等性  $\text{sp}$       D. 不等性  $\text{sp}^3$

(12) 多电子原子的能量  $E$  是由 ( ) 决定.

- A.  $n$       B.  $n, l$       C.  $n, l, m$       D.  $l$

(13) 乙醇和醋酸易溶于水而碘和二硫化碳难溶于水的原因是 ( )

- A. 分子量不同      B. 有无氢键  
C. 分子的极性不同      D. 分子间力不同

(14) 性质最相似的两个元素是 ( )

- A. Mg 和 Al      B. Zr 和 Hf      C. Ag 和 Au      D. Fe 和 Co

(15) 下列离子  $\text{O}_2^+$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}_2^{2-}$  稳定性最好的是 ( )

- A.  $\text{O}_2^+$       B.  $\text{O}_2$   
C.  $\text{O}_2^-$       D.  $\text{O}_2^{2-}$

(16) 可以用于苯的 Friedel-Crafts 酰基化反应的溶剂是 ( )

- A. THF      B.  $\text{Et}_2\text{O}$       C. toluene      D. benzene

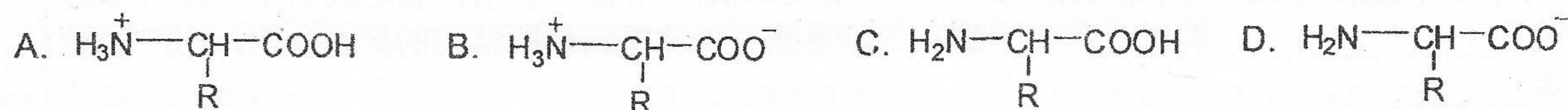
(17) 不能用于  $\text{LiAlH}_4$  还原反应的溶剂是 ( )

- A. THF      B.  $\text{EtOH}$       C.  $\text{Et}_2\text{O}$       D. 1,4-dioxane

(18) 不能与 Tollen 试剂反应的糖是 ( )

- A. 葡萄糖      B. 果糖      C. 甘露糖      D. 蔗糖

(19) 氨基酸在 pH 小于其等电点的溶液中的主要存在形式是 ( )



(20) 下列化合物哪个碱性最强 ( )

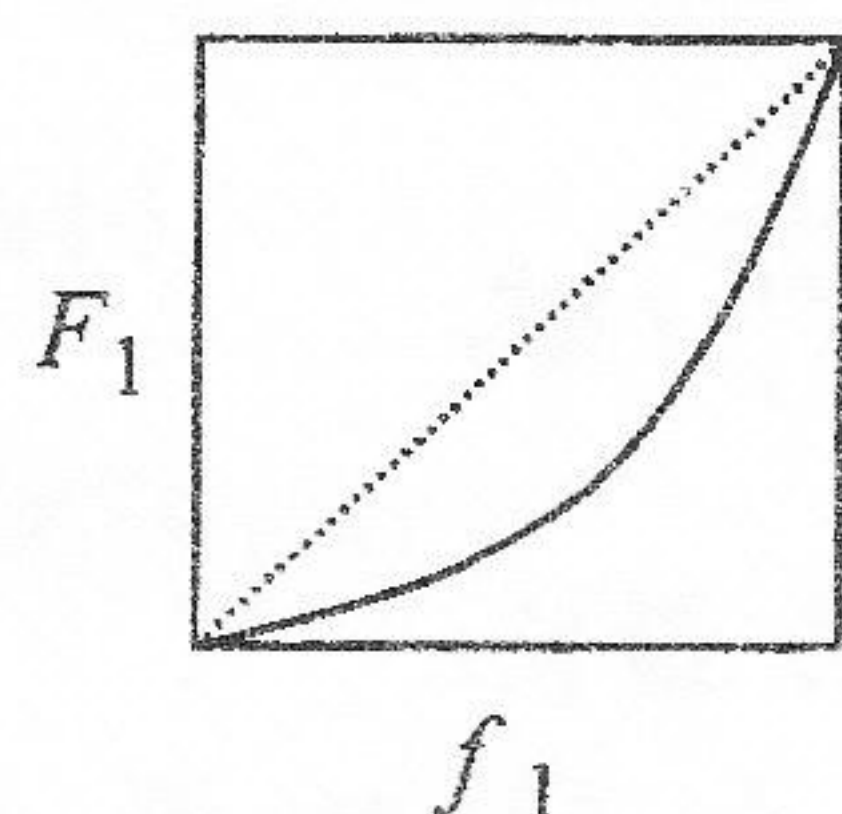
- A.  $\text{NaNH}_2$ ;      B.  $\text{EtONa}$       C.  $\text{NaH}$       D.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$



(21) 合成高密度聚乙烯应选用以下哪种催化剂(引发剂)。( )

A. BPO; B.  $\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_3$ ; C.  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ ; D.  $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$

(22) 以下为某对单体共聚反应的  $F_1-f_1$  曲线示意图, 其对应的单体对竞聚率为 ( )



A.  $r_1 = 0.2, r_2 = 5$ ; B.  $r_1 = 5, r_2 = 0.2$ ; C.  $r_1 = 1.07, r_2 = 1.06$ ; D.  $r_1 = 0.35, r_2 = 0.1$

(23) 下列单体适于阳离子聚合的有 ( )

A.  $\text{CH}_2=\text{CH}_2\text{Cl}$ ; B.  $\text{CH}_2=\text{CHOC}_2\text{H}_5$ ; C.  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})_2$ ; D.  $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3$

(24) 下列引发剂中适于引发氯乙烯聚合的是 ( )

A. AIBN; B.  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ ; C.  $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{O}$ ;

(25) 单取代乙烯单体的链式聚合反应中, 单体单元的连接方式主要以何种方式为主 ( )

A. 首首连接; B. 首尾连接; C. 尾尾连接

(26) 聚乙烯醇的缩醛化反应, 最多只能有约 80% 的  $-\text{OH}$  能缩醛化, 是因为 ( )

A. 邻基位阻效应; B. 邻基静电效应; C. 功能基孤立化效应(几率效应)

(27) 测定聚合物的数均分子量, 可采用的方法有 ( )

A. 粘度法 B. 膜渗透压法 C. 光散射法 D. 沉降平衡法

(28) 下列聚合物中  $T_g$  最高的是 ( )。

A. 聚丙烯; B. 聚氯乙烯; C. 聚乙烯醇; D. 聚丙烯腈

(29) 下列聚合物中, 柔顺性最好的是 ( )。

A. 聚二甲基硅氧烷; B. 聚异丁烯; C. 聚苯乙烯; D. 聚丙烯

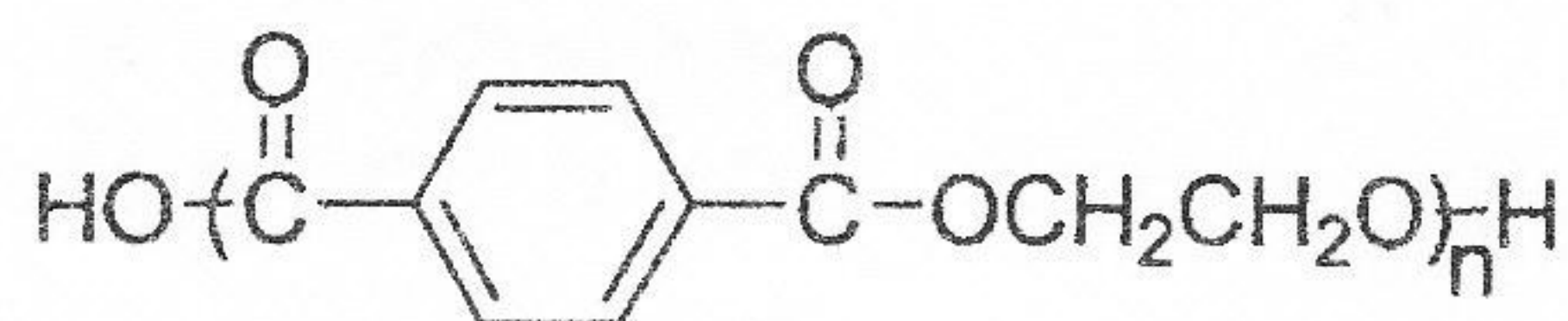
(30) 单体聚合时, 单体分子与单体分子之间不能发生聚合反应, 聚合反应只能发生在单体与聚合反应活性中心之间, 则该单体的聚合反应属于 ( )。

A. 链式聚合反应; B. 逐步聚合反应

(二) 填空题: (共 54 分, 每空 1 分) 请把答案按顺序写在答题纸上, 并标明题号。

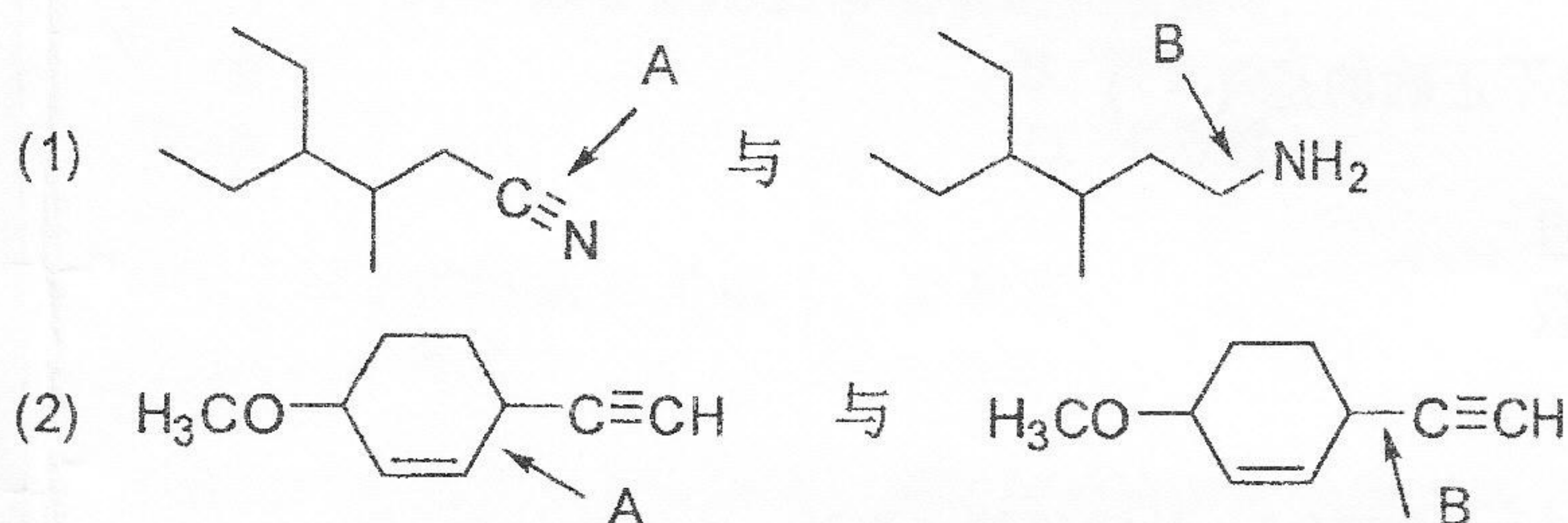
1. 聚乙烯的重复结构单元为 \_\_\_\_\_, 单体单元为 \_\_\_\_\_。

2. 以对苯二甲酸和乙二醇为单体合成聚对苯二甲酸乙二醇酯, 所得产物结构表达式如下, 则产物的聚合度为 \_\_\_\_\_; 若以对苯二甲酸乙二醇单酯为单体得到相同结构的聚合产物, 则产物聚合度为 \_\_\_\_\_。

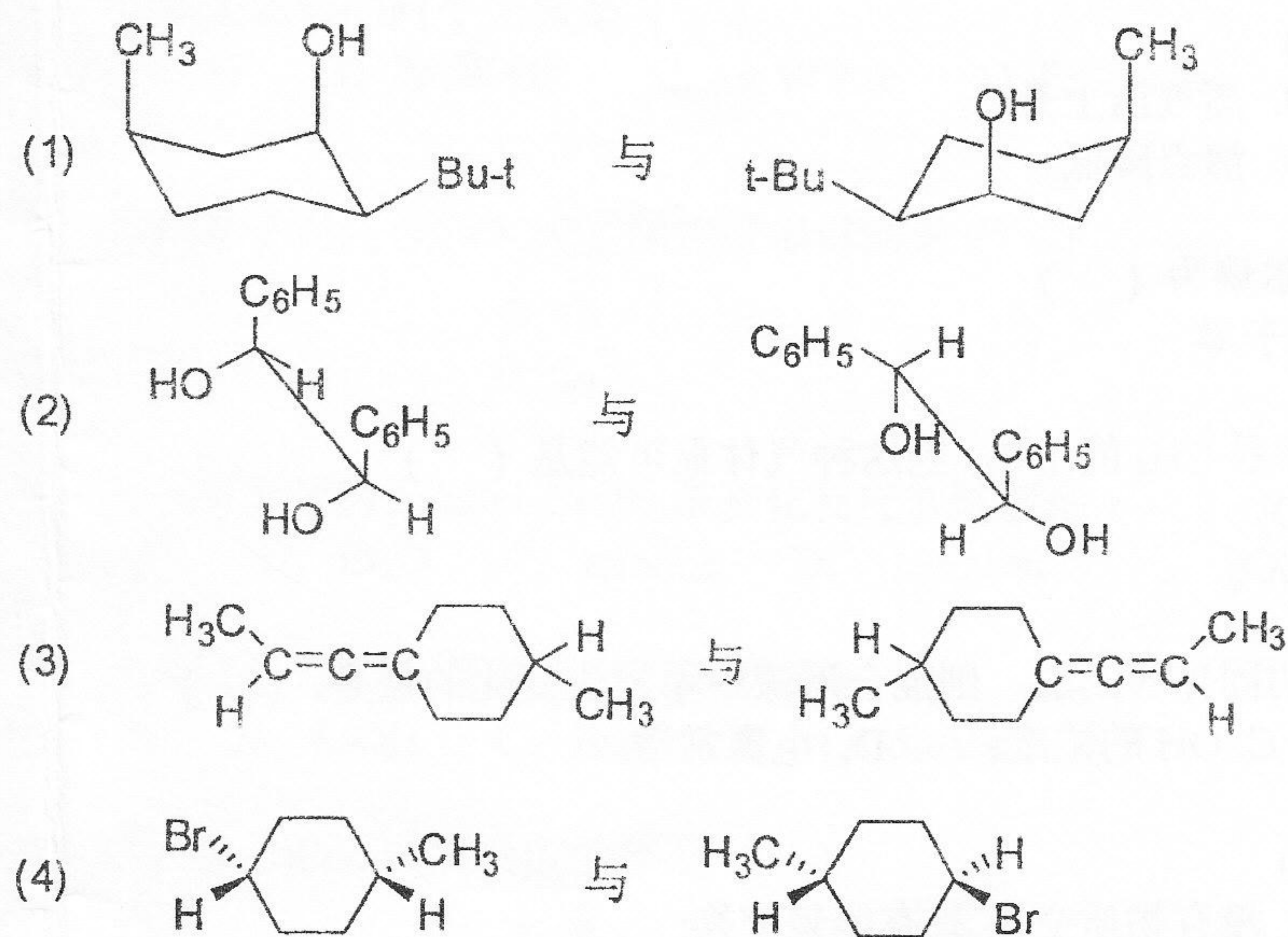




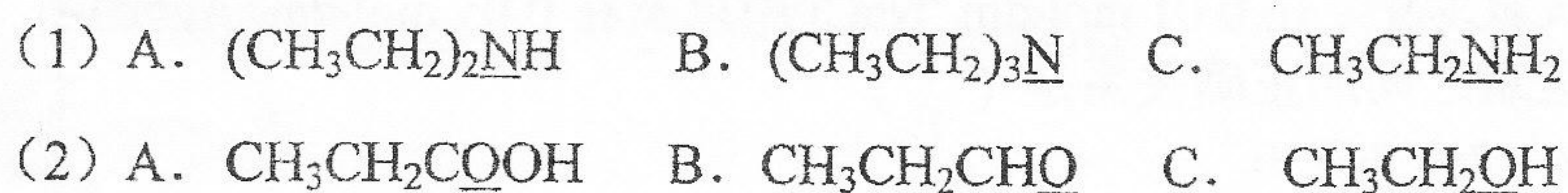
3. 自由基聚合反应中, 当其他反应条件不变时, 随着引发剂浓度的增加, 聚合反应速率\_\_\_\_\_, 产物分子量\_\_\_\_\_。
4. 在苯乙烯的热聚合体系中, 当其他条件不变时, 添加硫醇会使聚合产物的分子量\_\_\_\_\_。
5. 聚合物的高弹形变是由\_\_\_\_\_运动引起的。
6. 不饱和聚酯预聚体常溶于苯乙烯配成溶液作为商品出售, 其中苯乙烯除用作溶剂外, 主要的作用是\_\_\_\_\_。
7. 无规预聚物的固化一般通过\_\_\_\_\_来实现。
8. 比较下列化合物中箭头所指的键的偶极矩的大小. (2分, 每小题1分)



9. 试判断下列化合物的相互关系 (是否构造异构, 对映异构、非对映异构, 顺反异构, 构象异构或完全相等等). (4分, 每小题1分)



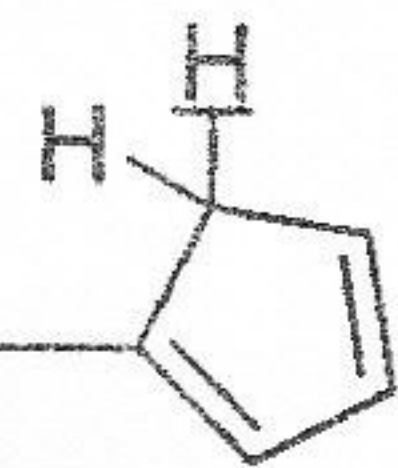

10. 下列化合物中带下划线原子与质子结合能力哪个最强. (2分, 每小题1分)



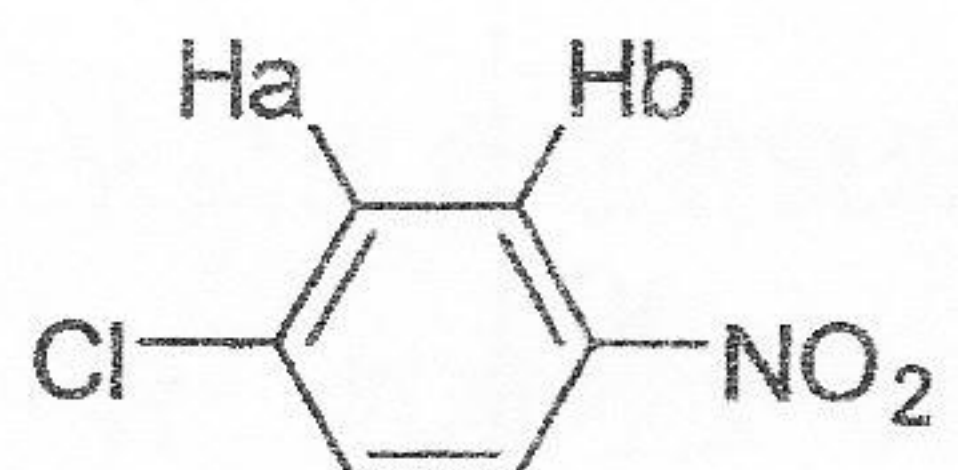
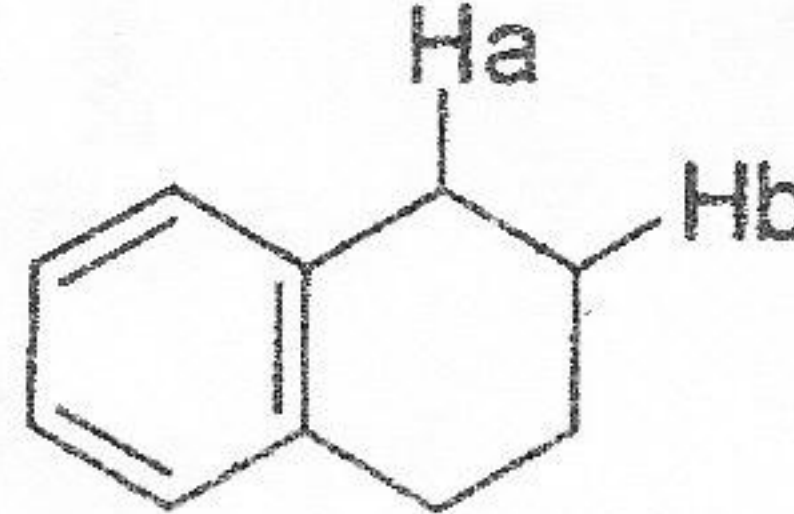


11. 下列化合物中带下划线氢哪个最容易以质子形式离去。(3分, 每小题1分)

- (1) A.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$     B.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$     C.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$   
 (2) A.  $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$     B.  $p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH}$     C.  $p\text{-CH}_3\text{COC}_6\text{H}_4\text{COOH}$

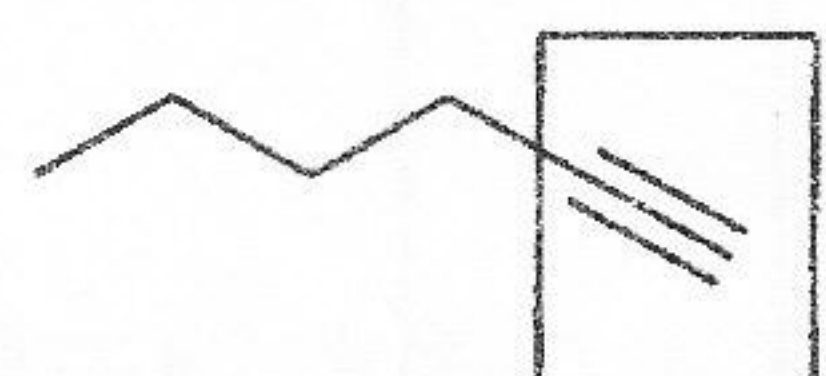
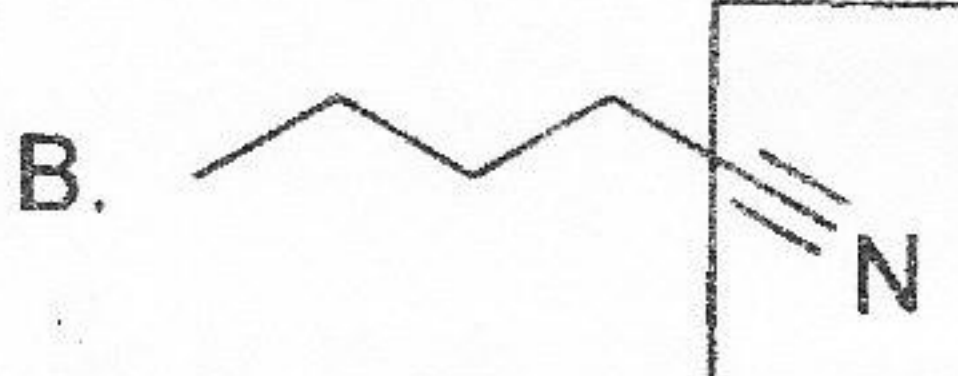
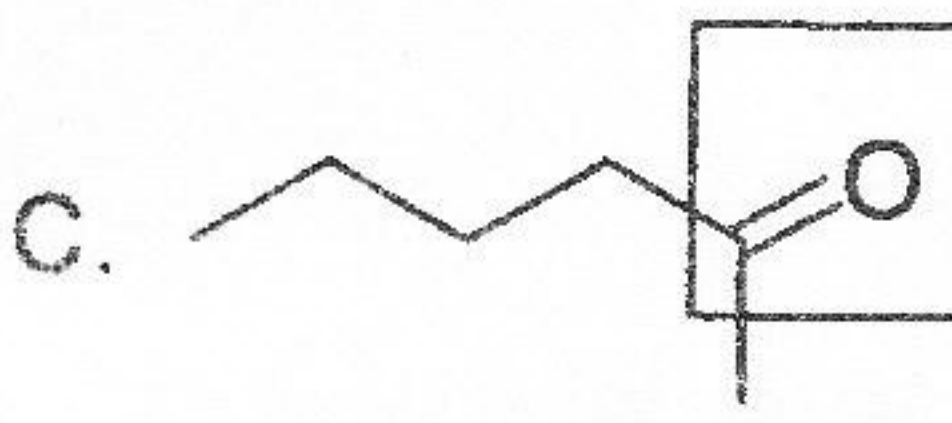
- (3) A.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2$     B.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}$      C.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}$  

12. 比较下列化合物中标记的氢 Ha 和 Hb 在  $^1\text{H}$  NMR 谱图中化学位移大小。(3分, 每小题1分)

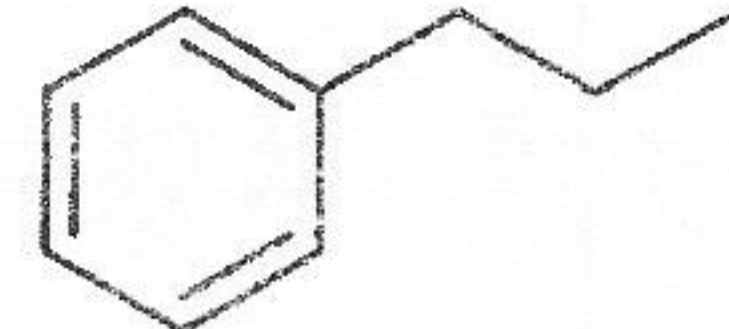
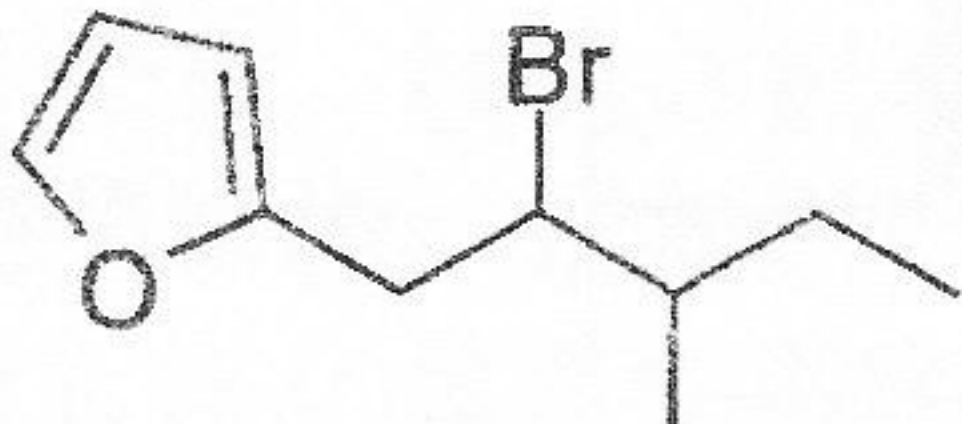
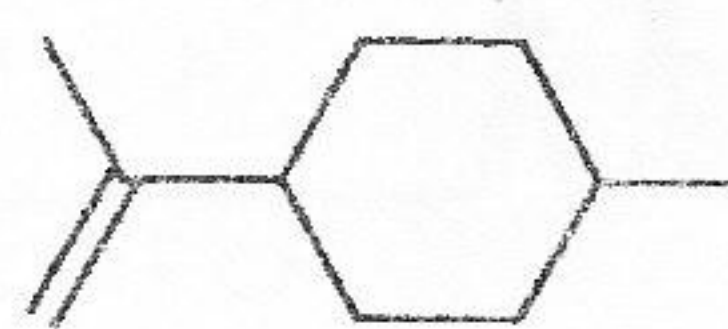
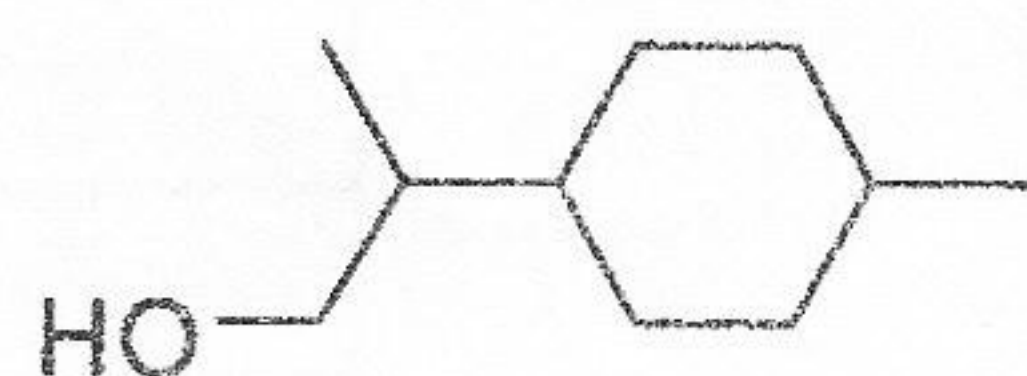

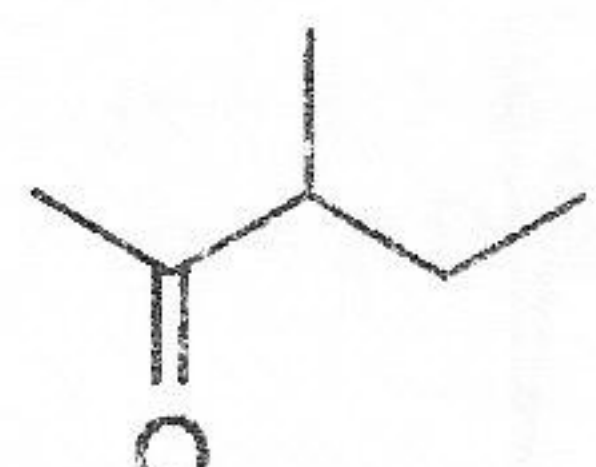
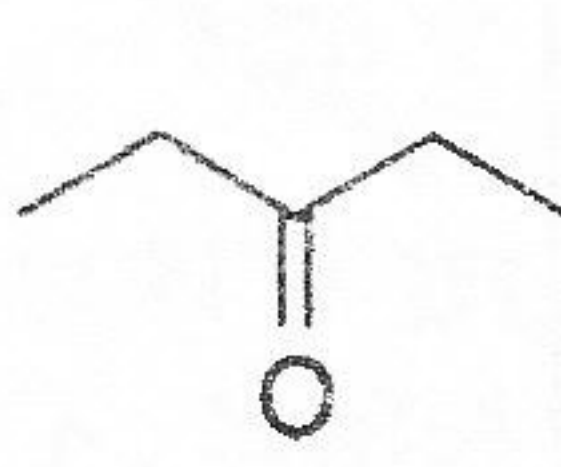
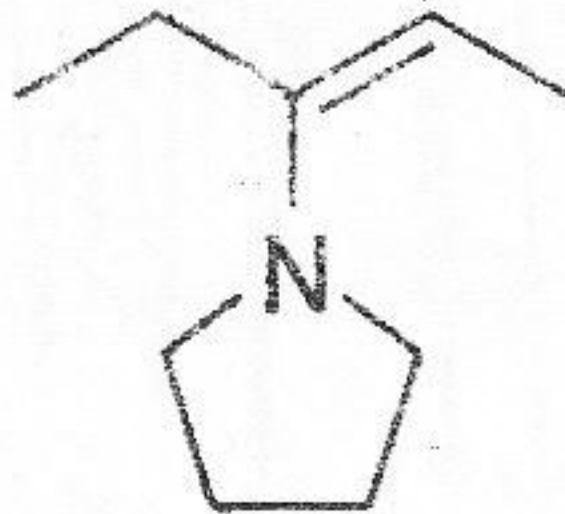
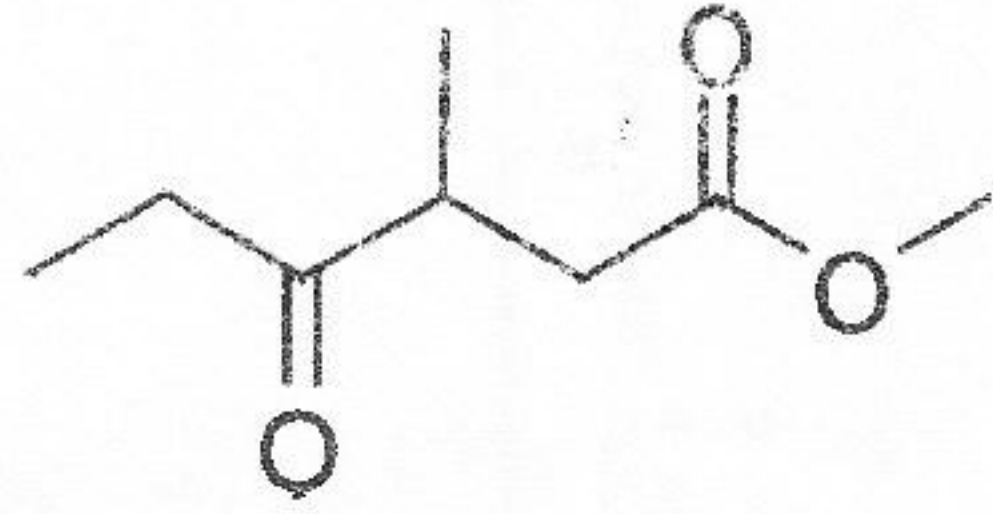
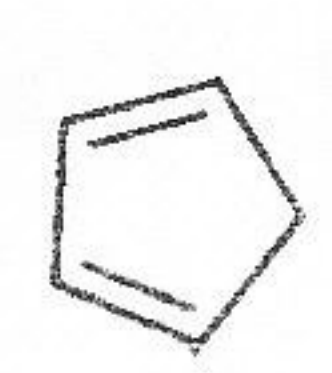
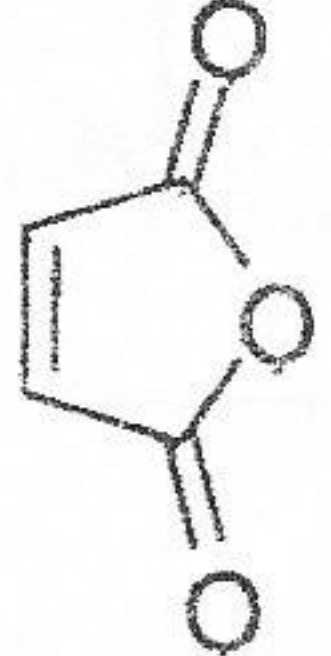
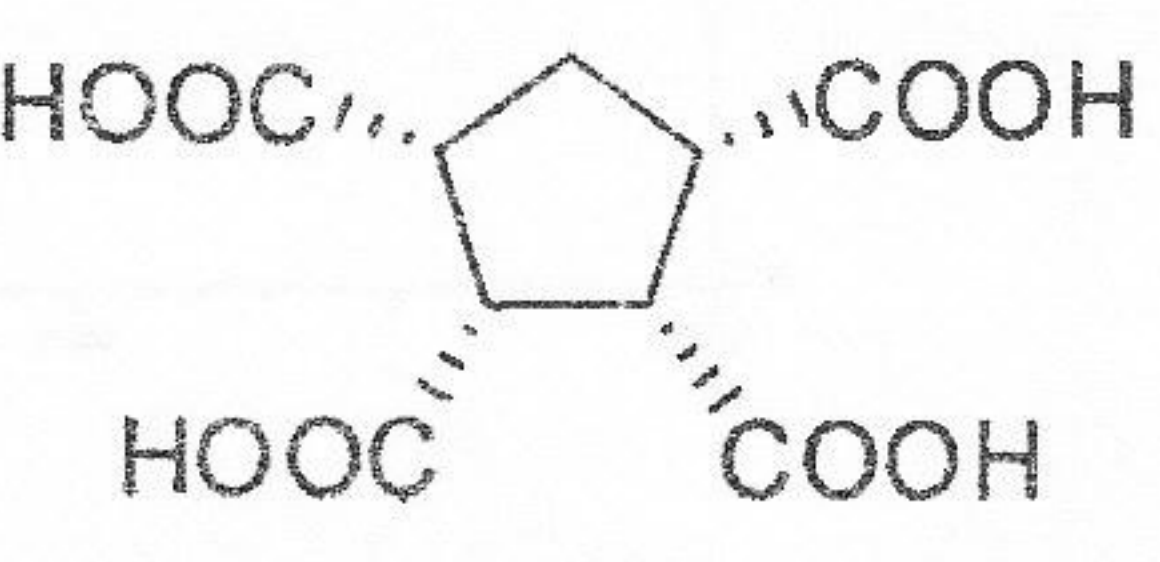
- (1)     (2)  $\text{H}_3\text{COOC-CH(Ha)-CH(Hb)-COOCH}_3$     (3) 

13. 下列化合物中用□标记的官能团哪个的红外光谱吸收峰频率最高(2分, 每小题1分)

- (1) A.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH}$     B.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOCH}_3$   
 C.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COCl}$     D.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COCH}_3$

- (2) A.     B.     C. 

14. 为下列反应写出主要产物或者试剂, 必要时准确写出产物或试剂的构型。(8分, 每小题1分)

- (1)   $\xrightarrow[\Delta]{\text{BNS}}$  A    (2)  $\text{H-CH(CH}_3)_2\text{-OH}$   $\xrightarrow[\text{acetone}]{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl, K}_2\text{CO}_3}$  B  
 (3)   $\xrightarrow[\Delta]{\text{NaOH}}$  C    (4)   $\xrightarrow{\text{D}}$    
 (5)   $\xrightarrow{m\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CO}_3\text{H}}$  E     $\xrightarrow[(2) \text{H}_2\text{O}]{(1) \text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}}$  F  
 (6)   $\xrightarrow[-78^\circ\text{C}]{\text{LDA}}$  G     $\xrightarrow{(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}}$  H  
 (7)   $\xrightarrow{\text{I}}$    $\xrightarrow{\text{J}}$    
 (8)  +   $\xrightarrow{\Delta}$  K     $\xrightarrow{\text{L}}$  



15. 化合物  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  和  $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$  的命名分别是 \_\_\_\_\_ 和 \_\_\_\_\_ ;  
四氯合铂(II)酸四氨合铜(II)的分子式是 \_\_\_\_\_ , 氢氧化二羟四水合铝(III)的分子式是 \_\_\_\_\_ 。

16. 电解时电解池中与电源正极相连的是 \_\_\_\_\_ 极并发生 \_\_\_\_\_ 反应, 电解池中与电源负极相连的是 \_\_\_\_\_ 极并发生 \_\_\_\_\_ 反应。

17.  $\text{BCl}_3$  分子中 B 原子采取杂化方式是 \_\_\_\_\_ ,  $\text{NCl}_3$  分子中 N 原子采取的是杂化方式是 \_\_\_\_\_ 。

18. 298 K 时有一仅能透过水的渗透膜将  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  和  $0.001 \text{ mol L}^{-1}$  的葡萄糖溶液 分开, 须在溶液浓度为 \_\_\_\_\_ 的上方施加 \_\_\_\_\_ Pa 的压力, 才能保持双方浓度不变。

19. 已知  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  的溶度积为  $1.2 \times 10^{-7}$ , 则其溶解度为 \_\_\_\_\_ , 在  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  NaOH 溶液中的溶解度为 \_\_\_\_\_ 。

20. 密闭容器中, 反应  $\text{CuO}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) = \text{Cu}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$  达到平衡, 该体系中有 \_\_\_\_\_ 相。

21. 第 114 号元素属于第 \_\_\_\_\_ 周期, 第 \_\_\_\_\_ 族。

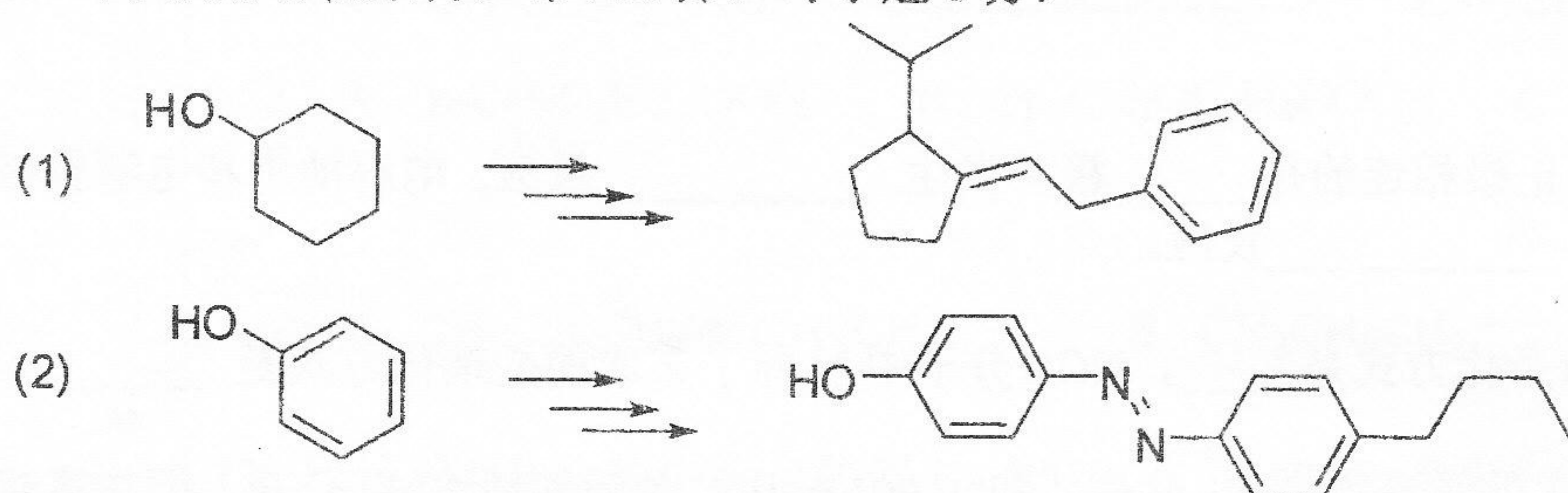
22. 将  $\text{Ni} + 2\text{Ag}^+ = 2\text{Ag} + \text{Ni}^{2+}$  氧化还原反应设计为一个原电池。则电池的负极为 \_\_\_\_\_ , 正极为 \_\_\_\_\_ , 原电池符号为 \_\_\_\_\_ 。

### (三) 判断题 (判断下列各题的对错, 共 20 分, 每题 1 分)

- (1) 共价化合物呈固态时, 均为分子晶体, 因此熔、沸点都低。
- (2) 金属元素和非金属元素之间形成的键都是离子键。
- (3) NaF 晶体中不存在独立的 NaF 小分子。
- (4) 化学键有金属键、离子键、共价键和氢键, 其中只有共价键和氢键具有饱和性和方向性。
- (5) 基态时具有  $ns^2$  最外层电子结构的元素都是碱土金属。
- (6) 化学键主要有金属键、离子键、共价键和氢键。
- (7) s 轨道的角度分布图为一球形, 表示 s 轨道上的电子是沿着球面运动的。
- (8) 多原子的能量只与主量子数有关, 而与其它量子数无关。
- (9) 非极性键形成的分子一定是非极性分子。
- (10) 多核配合物中, 中心原子与中心原子总是经过某一或某些配位原子作为桥基联结起来的。
- (11) 反应的平衡常数愈大, 反应的速率就愈大。
- (12) 凡是体系的温度升高, 就一定吸热; 而温度不变, 体系既不吸热, 也不放热。
- (13) 任何一个可逆的化学反应, 当达到平衡时各反应物和生成物 的浓度等于常数。
- (14) 等温等压条件下, 用  $\Delta_r G_m^\ominus$  就可以判断任何一个化学反应的方向。
- (15) 弱电解质在稀释过程中, 电离度增大, 酸性增强。
- (16) 在一定的温度下, 改变溶液的 pH, 水的离子积不变。
- (17)  $10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  HAc 溶液中  $[\text{H}^+] = 1.3 \times 10^{-3}$ , 故  $0.050 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  HAc 溶液中  $[\text{H}^+] = 0.65 \times 10^{-3}$ 。
- (18) 物质温度越高, 所含热量越多。
- (19) 同一反应的反应速率, 不论反应物还是生成物表示, 速率的大小都一样。
- (20) 化学平衡常数只是温度的函数, 它不随反应物或生成物的浓度改变而改变。

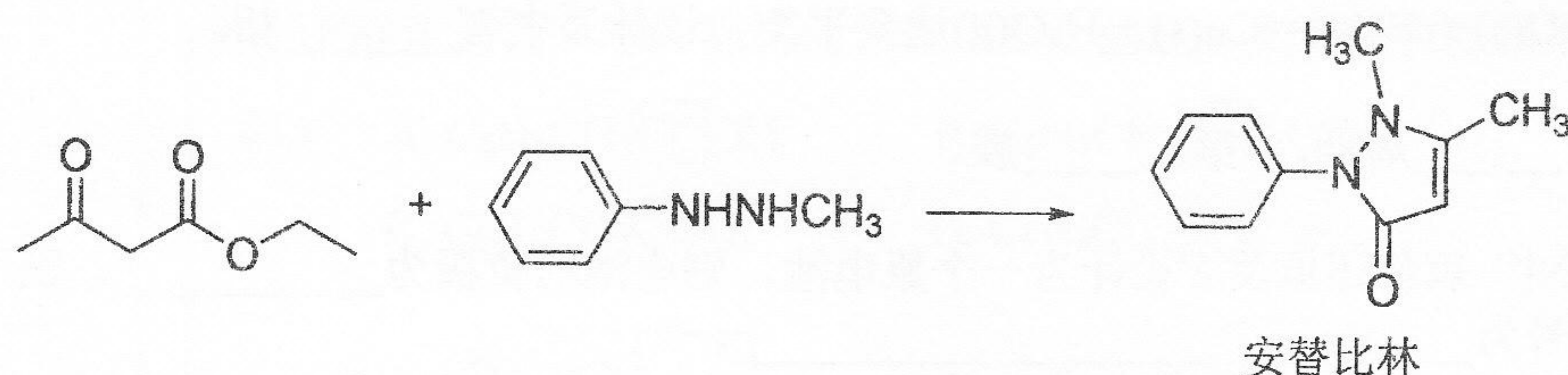


(四) 试为下列转化设计合理的合成路线, 除给定的原料, 只能使用无机试剂和苯、甲苯以及不超过四个碳的有机原料。(共 10 分, 每小题 5 分)



(五) 试为以下反应提出合理的机理, 请用合适的箭头表示电子的转移。(共 10 分, 每小题 5 分)

1、安替比林是一种二氢吡唑类退烧镇痛药, 可以用苯肼与乙酰乙酸乙酯反应合成, 请尝试为该反应写出合理的反应机理。



2、 $\alpha$ -卤代酸酯与酮在碱性条件下反应得到  $\alpha, \beta$ -环氧酯 (Darzens 反应), 但是在锌粉作用下反应则得到  $\beta$ -羟基酯 (Reformatsky 反应), 试以 2-氯乙酸乙酯与丙酮的反应为例, 分别写出两种条件下的反应机理说明这两种产物的形成过程。

(六) 简答题 (共 10 分, 每小题 5 分)

1. 在完成微量或半微量有机合成得到产物或者分离天然产物得到样品后, 均需要进行结构测试如元素分析、红外光谱、核磁共振氢谱、核磁共振碳谱以及质谱等, 从而确定样品是否目标产物或者推断天然产物的结构。请问送样品测试前如何鉴别样品是否纯化合物? 一般进行测试的顺序是怎样的? 是否所有样品都需要进行以上所述测试? 请给出理由。

2. 试由下列测得的化合物的磁矩 ( $\mu$ ), 指出中心离子的价电子分布、配离子的几何构型及其为外轨型配合物还是内轨型配合物。

(1)  $[\text{Fe}(\text{en})_3]^{2+}$   $\mu = 5.5 \text{ B.M.}$

(2)  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$   $\mu = 0 \text{ B.M.}$

(七) 已知  $\phi_{\text{Au}^+/\text{Au}} = 1.70 \text{ V}$ , 试计算: (共 10 分, 每小题 5 分)

(1) 反应  $4\text{Au} + 8\text{CN}^- + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 4\text{Au}(\text{CN})_2^- + 4\text{OH}^-$  的平衡常数  $K$ ;

(2) 在中性条件下, 当溶液中  $c_{\text{HCN}} + c_{\text{CN}^-} = 0.10 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  $c_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-} = 0.10 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  $p_{\text{O}_2} = 20.3 \text{ kPa}$  时上述反应的  $\Delta_r G_m$ 。

[已知  $K_{\text{稳}}[\text{Au}(\text{CN})_2^-] = 2 \times 10^{38}$ ,  $K_a(\text{HCN}) = 4.93 \times 10^{-10}$ ]



(八) 某化合物的质谱,  $^1\text{H}$  NMR 和 IR 谱图如下, 试分析推断该化合物的结构, 务必写出推断过程。(6 分)

