

# 中山大学

## 二〇一〇年攻读硕士学位研究生入学考试试题

科目代码: 645

科目名称: 化学(A)

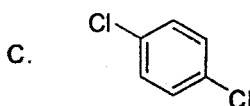
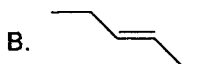
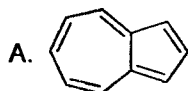
考试时间: 1月10日上午

### 考生须知

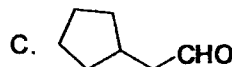
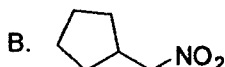
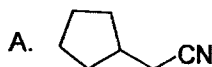
全部答案一律写在答题纸上, 答在试题纸上的不得分! 请用蓝、黑色墨水笔或圆珠笔作答。答题要写清题号, 不必抄题。

一、选择题(每题1分, 共计40分) 选择正确答案的代号写在答题纸上, 并注明题号。

1、试判断下列哪个化合物的分子偶极矩不等于零: \_\_\_\_\_



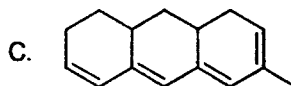
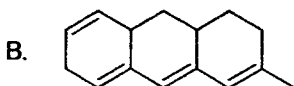
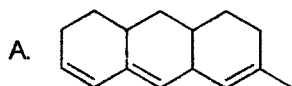
2、下列哪个活性中间体中最稳定: \_\_\_\_\_



3、下列共价键在红外光谱中伸缩振动频率最高的是: \_\_\_\_\_

A、环己烯的 C1—C2 键, B、环己烯的 C2—C3 键, C、环己烯的 C3—C4 键

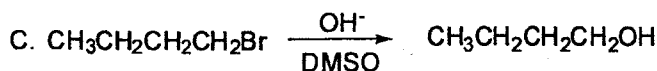
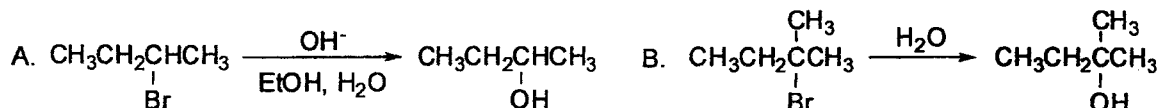
4、下列分子在紫外光谱中的  $\lambda_{\max}$  最大的是: \_\_\_\_\_



5、下列化合物中带  $\underline{\quad}$  标记的氢在  $^1\text{H}$  NMR 谱中信号的化学位移值最大的是: \_\_\_\_\_

A、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$  B、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_3$  C、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  D、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$

6、下列哪个反应更倾向发生  $\text{S}_{\text{N}}2$  反应: \_\_\_\_\_



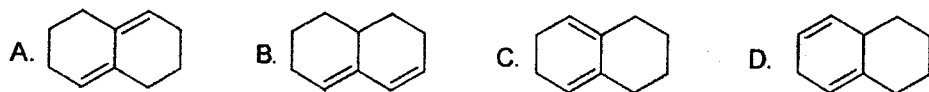
7、下列引发剂中能引发乙烯基乙醚阳离子聚合的是 ( )

A. AIBN; B.  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ ; C.  $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{O}$ ; D.  $(\text{CH}_3)_3\text{COOH} + \text{Fe}^{2+}$

考试完毕, 试题和草稿纸随答题纸一起交回。

第1页 共7页

8、下列二烯烃哪个可以作为双烯体发生 Diels-Alder 反应: \_\_\_\_\_



9、能够用于叔胺的合成反应是: \_\_\_\_\_

- A、腈的催化氢化还原; B、硝基化合物的还原; C、N,N-二烷基酰胺的负氢还原;  
D、N-烷基酰胺的负氢还原。

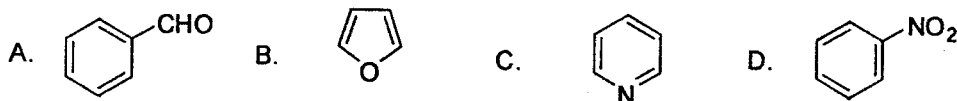
10、以下哪个试剂可以使伯醇直接氧化成羧酸: \_\_\_\_\_

- A、酸性高锰酸钾; B、新制二氧化锰; C、PCC; D、Sarrett 试剂。

11、在取代苯的亲电取代反应中, 以下哪个基团属于间位定位基: \_\_\_\_\_

- A、硝基; B、卤素; C、乙酰氧基; D、乙氧基。

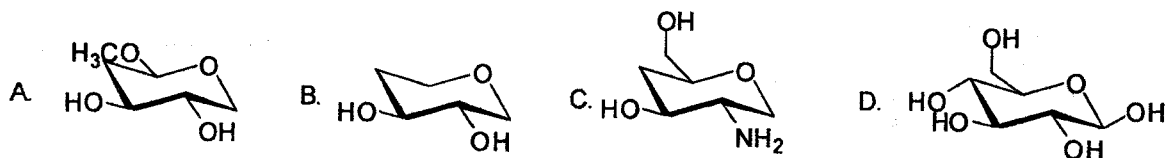
12、在芳环的亲电取代反应中, 以下哪个化合物的反应活性最高: \_\_\_\_\_



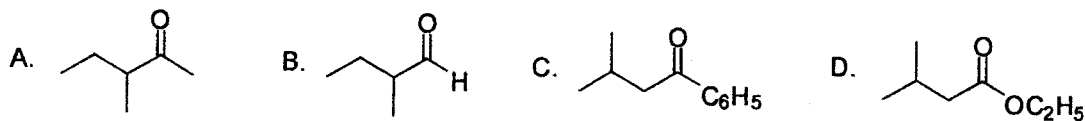
13、以下哪个羰基化合物容易形成水合物: \_\_\_\_\_

- A、环己酮; B、丁醛; C、三氟乙醛; D、2-戊酮。

14、以下哪个结构式表示的是半缩醛结构: \_\_\_\_\_



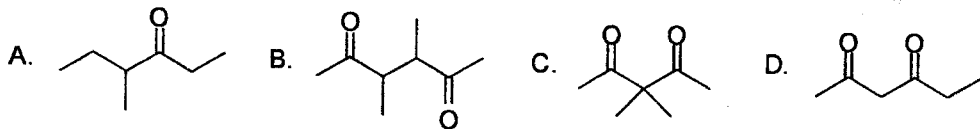
15、以下哪个化合物容易发生羰基碳上的亲核取代反应: \_\_\_\_\_



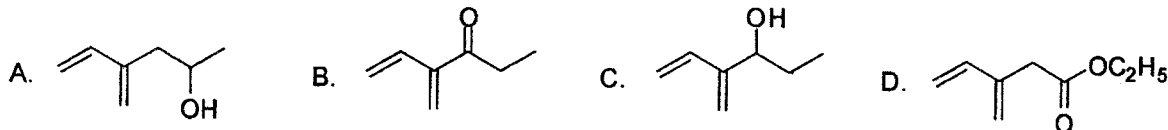
16、以下哪个方法适用于仲醇的合成: \_\_\_\_\_

- A、醛的还原; B、醛与格氏试剂加成; C、酮与格氏试剂加成; D、羧酸酯的还原。

17、下列哪个化合物的烯醇含量较高: \_\_\_\_\_



18、下列哪个化合物可以发生碘仿反应： \_\_\_\_\_



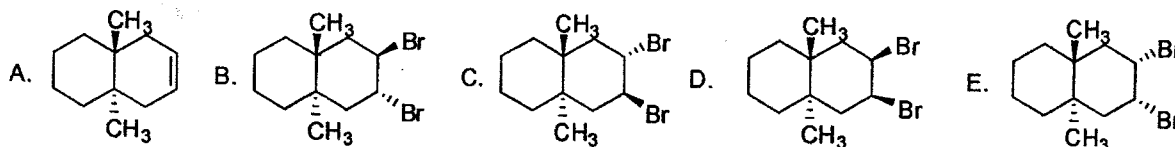
19、下列哪个糖属于非还原性双糖： \_\_\_\_\_

A、纤维二糖                      B、麦芽糖                      C、乳糖                      D、蔗糖

20、选择性的水解多肽链的方法有： \_\_\_\_\_

A、酸催化水解                      B、碱催化水解                      C、加热水解                      D、蛋白水解酶水解

21、化合物 A 与溴加成的产物是 B~E 中的哪一个： \_\_\_\_\_



22. 下列组合中，( ) 不能作为单体组合用于合成聚合物。

A. 对苯二甲酸+乙醇； B. 对苯二甲酸+乙二醇； C. 对苯二甲酸+丙三醇

23. 下列自由基聚合反应实施方法中，能够直接得到高纯度聚合物产品的是 ( )

A. 溶液聚合； B. 悬浮聚合； C. 乳液聚合； D. 本体聚合

24. 聚酰胺-610 可由以下哪种单体组合聚合而成： ( )

A. 癸二酸与己二胺； B. 己二酸与癸二胺

25. 在苯乙烯的自由基聚合中，当其他条件不变时，加入链转移剂硫醇，聚合产物分子量会 ( )

A. 增大； B. 减小； C. 不变； D. 不一定

26. 下列聚合物中，当分子量足够大时，玻璃化温度最低的是 ( )。

A. 聚乙二醇； B. 聚丙烯； C. 聚氯乙烯； D. 聚乙烯醇

27. 下列聚合物中，抗氧化性能最好的是 ( )

A. 聚乙烯； B. 聚异丁烯； C. 聚丙烯； D. 聚丁二烯

28. 在对苯二甲酸和乙二醇的聚合反应体系中，有时会加入适量的乙酸，其主要作用是 ( )

A. 外加酸催化剂； B. 分子量调节剂； C. 溶剂；

29. 下列单体中不能进行阴离子聚合的是 ( )。

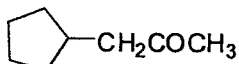
A. 乙酸乙烯酯； B. 苯乙烯； C. 甲基丙烯酸甲酯； D. 丙烯腈

30. 下列聚合物发生纯热降解时，( ) 易发生解聚反应。

A. 聚苯乙烯； B. 聚乙烯； C. 聚氯乙烯； D. 聚甲基丙烯酸甲酯

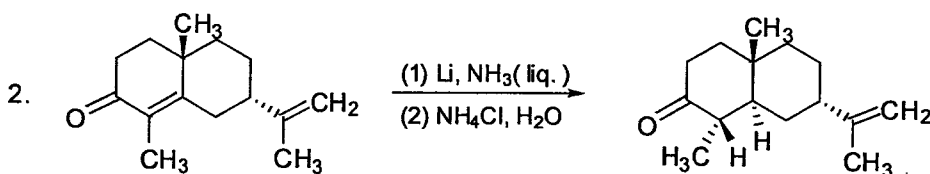
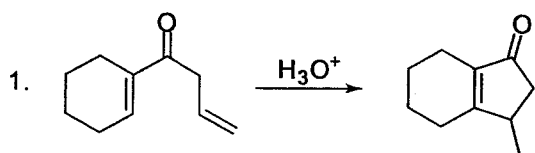
31. 下列关于晶格能的说法正确的是 ( )
- A. 晶格能是指气态阳离子与气态阴离子生成 1 mol 离子晶体所释放的能量;  
 B. 晶格能是由单质化合成 1mol 离子化合物时所释放的能量;  
 C. 晶格能是指气态阳离子与气态阴离子生成离子晶体所释放的能量;  
 D. 晶格能就是组成离子晶体时, 离子键的键能。
32. 某元素最后填充的是 2 个  $n=3, l=0$  的电子, 则该元素的原子序数是 ( )
- A. 12      B. 19      C. 30      D. 50
33.  $\text{H}_2\text{O}$  的沸点为  $100^\circ\text{C}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$  的沸点为  $-42^\circ\text{C}$ 。这可用下述哪种理论加以解释? ( )
- A. 范德华力      B. 共价键      C. 离子键      D. 氢键
34.  $\text{PCl}_3$  分子中, 与 Cl 成键的 P 采用的轨道是 ( )
- A.  $p_x, p_y$  和  $p_z$  轨道      B. 三个  $sp^2$  杂化轨道  
 C. 二个  $sp$  杂化轨道与一个  $p$  轨道      D. 三个  $sp^3$  杂化轨道
35. 下列配离子中, 具有平面正方形构型的是 ( )
- A.  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  ( $\mu = 3.2 \text{ B.M.}$ )      B.  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$  ( $\mu = 2.0 \text{ B.M.}$ )  
 C.  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  ( $\mu = 0$ )      D.  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  ( $\mu = 0$ )
36. 下列各组物质可能共存的是 ( )
- A.  $\text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Sn}^{4+}, \text{Ag}$       B.  $\text{Cu}^{2+}, \text{Ag}^+, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}$   
 C.  $\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}, \text{Cu}^{2+}, \text{Ag}$       D.  $\text{Fe}^{3+}, \text{I}^-, \text{Sn}^{4+}, \text{Fe}^{2+}$
37. 下列各配合物中, 有顺磁性的是 ( )
- A.  $\text{ZnF}_4^{2-}$       B.  $\text{Ni}(\text{CO})_4$       C.  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$       D.  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$
38. 根据晶体场理论, 在一个八面体强场中, 中心离子  $d$  电子数为 ( ) 时,  $CFSE$  最大
- A. 9      B. 6      C. 5      D. 3
39.  $\text{IF}_5$  的空间构型是 ( )
- A. 三角双锥      B. 平面三角形      C. 四方锥      D. 变形四面体
40. 周期表中第五、六周期的 IVB, VB, VIB 族元素的性质非常相似, 这是由于 ( ) 导致的。
- A.  $s$  区元素的影响      B.  $p$  区元素的影响  
 C.  $d$  区元素的影响      D. 镧系元素的影响

二、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）

1、以乙酰乙酸乙酯和环戊烷为起始原料合成 

2、以甲苯为起始原料合成 3, 5-二溴甲苯

三、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）



四、判断题（共 10 分）请把答案写在答题纸上，标明题号。

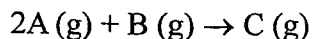
1. 在八面体场中，中心离子的  $d$  轨道在配位体场作用下将分裂成能量不等的五组轨道。（ ）
2. 用 Nernst 方程式计算  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  的电极电势时， $\text{H}^+$  浓度的变化对  $\varphi$  的影响比  $\text{Mn}^{2+}$  浓度变化的影响大。（ ）
3.  $\text{NaF}$  晶体中不存在独立的  $\text{NaF}$  分子。（ ）
4.  $s$  轨道的角度分布图为一球形，表示  $s$  轨道上的电子是沿着球面运动的。（ ）
5. 某原子的价电子构型为  $3s^2 3p^2$ ，若用四个量子数表示  $3p^2$  两个价电子的运动状态，则分别为  $3, 2, 0, -\frac{1}{2}$ ;  $3, 2, 1, \frac{1}{2}$ 。（ ）
6.  $\Delta_r H_m^\ominus > 0$  及  $\Delta_r S_m^\ominus > 0$  的反应在高温下可能自发进行。（ ）
7. 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。（ ）
8. 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。（ ）
9. 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。（ ）
10. 反应的活化能越大，在一定的温度下，反应速度也越快。（ ）

五、简答题 (50 分, 每小题 5 分)

- 1、1-溴丙烷的 C1-C2 键稳定构象为对位交叉式构象, 而 1-氟丙烷的 C1-C2 键稳定构象却为邻位交叉式, 请用 Newman 投影式准确表达出这两个构象, 并解释其原因。
- 2、请解释为什么酮、羧酸酯和酰胺羰基的  $\alpha$ -H 酸性相比, 酮的最强, 酰胺的最弱。
- 3、环戊二烯负离子和环戊二烯正离子都能看成是共轭结构并各写出五个共振极限结构, 但是稳定性却很不相同。请问哪个稳定, 哪个不稳定, 并用 Hückel 分子轨道理论进行简要说明。
- 4、试写出甲苯硝化形成邻、间、对位产物的活性中间体的共振结构, 分析说明其反应速率比苯快, 且主要形成邻对位取代产物。
- 5、以下两组化合物各为同分异构体, 请问应该使用核磁共振氢谱还是红外光谱区分它们, 并给出理由。  
A、2, 5-己二酮与 2, 4-己二酮;      B、己酸与乙酸正丁酯
- 6、单体单元和重复结构单元有何区别? 请分别指出聚乙烯的单体单元和重复结构单元。
- 7、单取代乙烯单体  $\text{CH}_2=\text{CHX}$  进行自由基聚合反应时, 可能的单体单元连接方式有几种? 以何种方式为主? 为什么?
- 8、不要查表, 试比较下列物质的  $S_m^\theta(298.15 \text{ K})$  值的大小。  
(a) Ag (s)      (b) AgCl (s)      (c) Cu (s)      (d)  $\text{C}_6\text{H}_6$  (l)      (e)  $\text{C}_6\text{H}_6$  (g)
- 9、比较  $\text{BaCO}_3$  沉淀在  $\text{BaCl}_2$  溶液, HAc 溶液, NaCl 溶液和纯水中的溶解度大小并说明原因。
- 10、浓度均为  $0.01 \text{ mol kg}^{-1}$  的 HAC, NaCl,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  和  $\text{CaCl}_2$  溶液, 其蒸气压、沸点和凝固点从大到小的顺序分别是怎样?

六 计算题 (共 30 分, 每题 10 分)

1、有一元反应



在一定温度下, 将 2 mol A(g), 1 mol B(g) 通入体积为 1L 的反应器中。试求: (a) 当 A(g) 和 B(g) 在反应中各用掉  $\frac{2}{3}$  时, 反应速率为起始反应速率的多少倍? (b) 在恒温下, 当总压力增加 (体积减小) 到原来的 3 倍时, 反应速率为原来反应速率的多少倍?

2、欲溶解 0.01 mol MnS, 需 1000 mL 多大浓度的 HAc? [ $K_{sp}(\text{MnS}) = 4.65 \times 10^{-14}$ ,  $K_{a1}(\text{H}_2\text{S}) = 9.1 \times 10^{-8}$ ,  $K_{a2}(\text{HS}^-) = 1.1 \times 10^{-12}$ ,  $K_a(\text{HAc}) = 1.76 \times 10^{-5}$ ]

3、将 A、B 两种金属分别插入相应盐的溶液中, 构成原电池为:  $(-)\text{A}|\text{A}^{2+}(\text{C}_1)||\text{B}^+(\text{C}_2)|\text{B}(+)$ 。在 25 °C 该电池工作一段时间后, 电池的电动势  $(E) = 0 \text{ V}$ 。此时两种离子浓度为  $\text{C}(\text{B}^+) = \text{C}(\text{A}^{2+}) = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$

(a) 计算该原电池的标准电动势  $(E^\theta)$ ;

(b) 要想使该原电池的电动势  $E = 0.059 \text{ V}$ , 在保持  $\text{C}(\text{B}^+) = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$  的情况下,  $\text{C}(\text{A}^{2+})$  应为多少?