

中山大学

二〇一二年攻读硕士学位研究生入学考试试题

科目代码: 652

科目名称: 化学(A)

考试时间: 1月8日上午

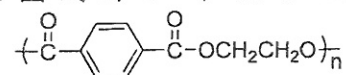
考生须知

全部答案一律写在答题纸上, 答在试题纸上的不计分! 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、单项选择题(每小题1分, 共30分) 选择正确答案的代号写在答题纸上, 注明题号。

1. 2011年是国际化学年, 是居里夫人发现新元素获得诺贝尔化学奖100周年, 她发现的元素是: ()
A. 钋; B. 铀; C. 镭; D. 镁
2. 下列电子的各套量子数, 能正确存在是 ()
A. 3, 2, 1, +1/2 B. 1, 0, 0, 1 C. 2, 2, 2, -1/2 D. 2, 0, -2, +1/2
3. 下列元素第一电子亲和能最大的是 ()
A. O B. S C. Se D. Te
4. 下列酸中, 沸点最高的是 ()
A. HF B. HCl C. HBr D. HI
5. 下列乙酸溶液电离度最大的是 ()
A. 1.0 M B. 3.0 M C. 0.1 M D. 5.0 M
6. 溶液 AgCl 达到平衡后, 加入哪种物质会使溶解度增大 ()
A. AgNO₃ B. NaCl C. NaNO₃ D. KCl
7. 下列分子中键角从大到小的顺序正确的是 ()
A. NO₂⁺ > N₂O > NO₂ B. NO₂⁺ > NO₂ > N₂O C. N₂O > NO₂⁺ > NO₂ D. N₂O > NO₂ > NO₂⁺
8. 下列物质的水解产物中既有酸又有碱的是 ()
A. NCl₃ B. PCl₃ C. POCl₃ D. Mg₃N₂
9. NO₂(g) = NO(g) + 1/2O₂ 的 K_p = a, 则反应 2NO₂(g) = 2NO(g) + O₂ 的 K_p' 应为 ()
A. a B. 1/a C. a² D. a^{1/2}
10. 在 NaH₂PO₄ 溶液中加入 AgNO₃ 溶液, 主要产物是 ()
A. Ag₂O B. AgOH C. AgH₂PO₄ D. Ag₃PO₄
11. 下列组合中, 可在一定条件下生成交联聚合物的是 ()
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

12. 由对苯二甲酸和乙二醇为单体聚合所得聚合物的结构式为,



则该聚合物的聚合度为 ()

- A. n/2; B. n; C. 2n
13. 在苯乙烯的自由基聚合中, 当其他条件不变时, 增大引发剂用量, 可导致 ()
A. 聚合反应速率和产物分子量都增大; B. 聚合反应速率增大, 产物分子量减小;
C. 聚合反应速率减小, 产物分子量增大; D. 聚合反应速率和产物分子量都减小
 14. 下列单体中只适于自由基聚合的是 ()
A. 苯乙烯; B. 丁二烯; C. 甲基丙烯酸甲酯; D. 氯乙烯
 15. 下列烯烃中难以进行聚合反应(指均聚反应)的是 ()
A. CH₃CH=CHCH₃; B. CF₂=CF₂; C. CH₂=CCl₂; D. CH₂=CHCH₃
 16. 下列引发剂中适于丙烯聚合的是 ()
A. BPO; B. TiCl₄/AlEt₃; C. 丁基锂; D. BF₃/H₂O
 17. 取代乙烯单体 CH₂=CHX 进行链式聚合反应时, 产物分子中单体单元的连接方式主要为 ()
a. $\text{---CH}_2\text{---}\underset{\text{X}}{\text{CH}}\text{---CH}_2\text{---}\underset{\text{X}}{\text{CH}}\text{---}$ b. $\text{---CH}_2\text{---}\underset{\text{X}}{\text{CH}}\text{---}\underset{\text{X}}{\text{CH}}\text{---CH}_2\text{---}$ c. $\text{---}\underset{\text{X}}{\text{X}}\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---}\underset{\text{X}}{\text{X}}\text{---}$
 18. 聚合物的形变是由分子运动引起, 何种分子运动引起的形变是不可逆的: ()
A. 分子链上侧基、链节、键角等的运动; B. 链段运动; C. 分子链的相对位移
 19. 下列叙述中不正确的是 ()
A. 聚合物分子量越大, 其粘流温度越高; B. 聚合物分子量越大, 其玻璃化温度越高;
C. 聚合物分子量越大, 其溶解性越差
 20. 下列有关聚合物柔顺性排序正确的是 ()
A. 聚乙烯 > 聚氯乙烯 > 聚乙二醇 > 聚二甲基硅氧烷;
B. 聚二甲基硅氧烷 > 聚乙烯 > 聚氯乙烯 > 聚乙二醇;
C. 聚二甲基硅氧烷 > 聚乙二醇 > 聚乙烯 > 聚氯乙烯;
D. 聚乙二醇 > 聚二甲基硅氧烷 > 聚乙烯 > 聚氯乙烯
 21. 下列化合物哪个在水中溶解性最大: ()
A. 乙醚 B. 乙酸乙酯 C. 氯仿 D. 丙酮

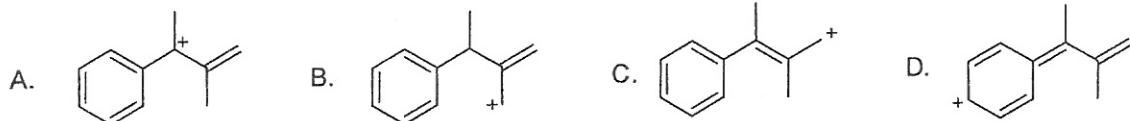
22. 下列环烷烃每个亚甲基的燃烧热绝对值最小的是: ()



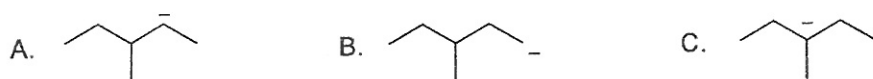
23. 下列分子不具有芳香性的是:



24. 下列碳正离子中最稳定的是:



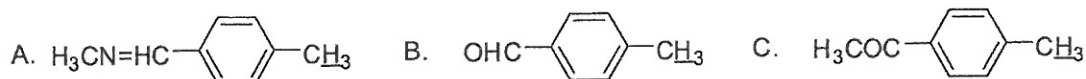
25. 下列碳正离子中最稳定的是:



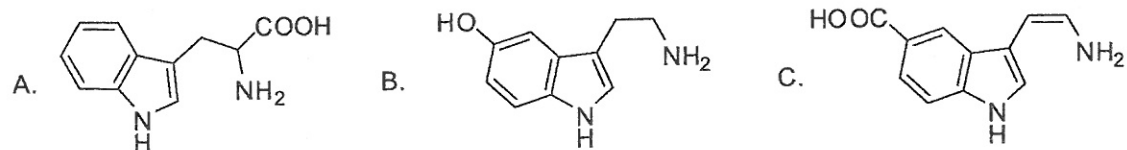
26. 以下哪个化合物酸性最强:



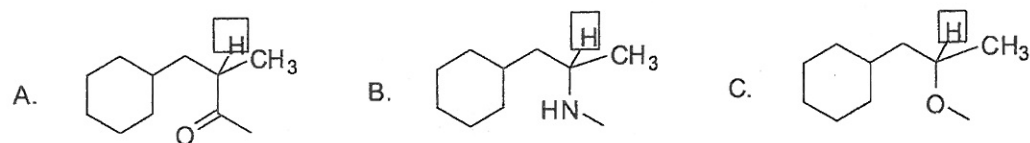
27. 以下各组带下划线 H 酸性哪个最强:



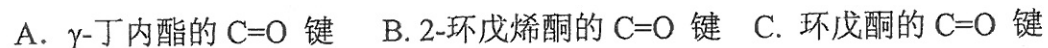
28. 下列分子在紫外光谱中的 λ_{max} 最小的是:



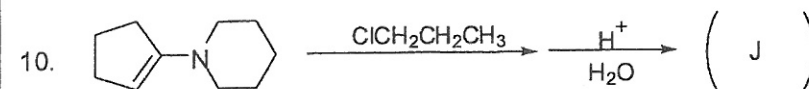
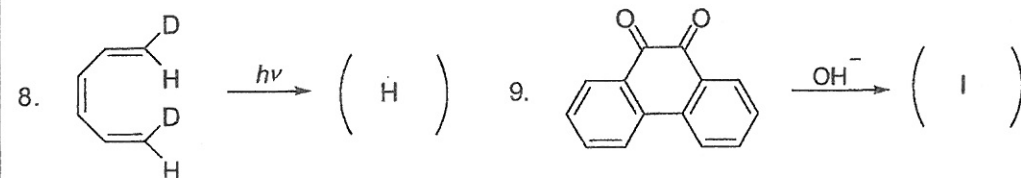
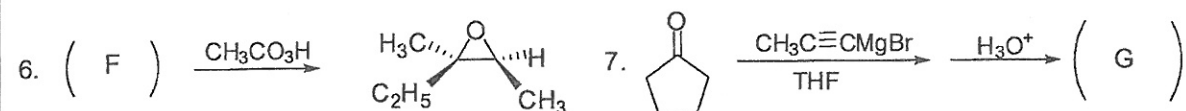
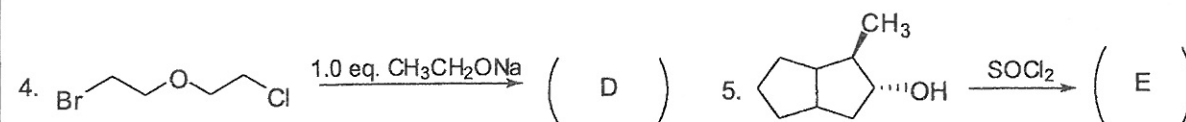
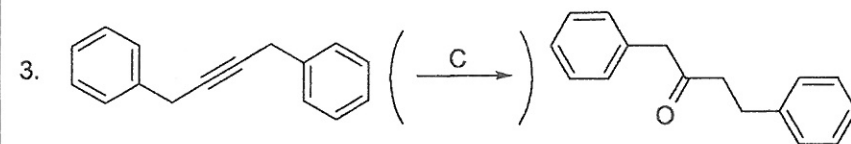
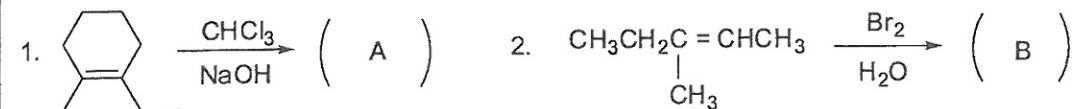
29. 下列化合物中哪个方框标记的氢在 ^1H NMR 谱的化学位移值最大: ()



30. 下列共价键在红外光谱中伸缩振动频率最高的是: ()



二、填空题: 完成反应, 写出主要产物、反应物或反应条件, 必要时写出产物或反应物的准确构型: (每小题 1 分, 共 10 分)



三、简答题 (每小题 5 分, 共 45 分)

1. 根据价层电子对互斥理论写出 ClO_2 的可能结构。实验表明键角 $\angle\text{OCIO}$ 为 117° , Cl-O 键长为 149 pm 比正常 Cl-O 键 (170 pm) 短, 该化合物有顺磁性不容易形成二聚体。根据实验事实, 确定 ClO_2 的分子结构, 并画出电子结构式。

2. 石墨是很好的导体, 安德烈·海姆和康斯坦丁·诺沃肖洛夫因为发现单层石墨(烯)获得 2010 年诺贝尔物理学奖, 氮化硼 $(\text{BN})_n$ 与石墨具有非常相似的结构, 但性能相差极大。氮化硼是一种耐高温的无机绝缘材料, 金刚石型 $(\text{BN})_n$ 的硬度比金刚石还硬, 且更耐高温, 某些场合可以代替金刚石用于制火箭喷嘴。(1) 画出石墨型氮化硼的结构式, 指出硼元素的电子杂化态。(2) 为什么石墨能导电, 而石墨型氮化硼是绝缘体。

3. 设计一个简单实验分离 Ba^{2+} , Al^{3+} 和 Fe^{3+} 离子, 并恢复到原来状态。(可用图示表示)

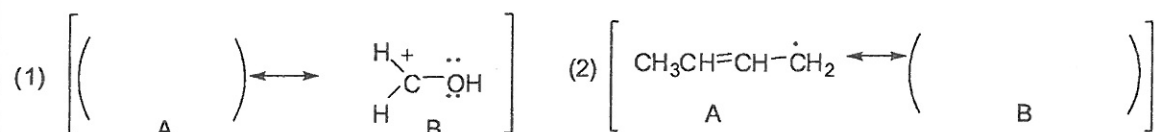
4. 下列单体进行自由基聚合反应时, 何者不能获得高分子量的聚合产物? 为什么?

a. 甲基丙烯酸甲酯; b. 丙烯腈; c. 1-丁烯

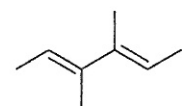
5. 请给下列聚合物的耐氧化性能进行排序, 并说明原因。

a. 聚乙烯; b. 聚异丁烯; c. 聚丙烯; d. 聚丁二烯

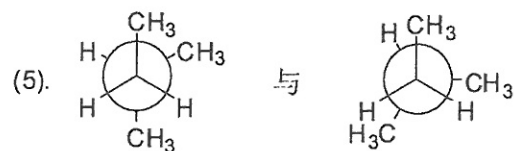
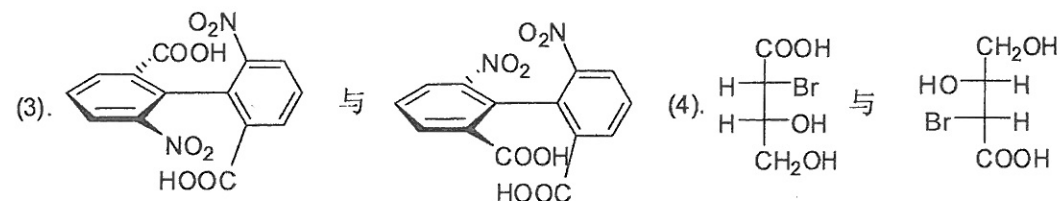
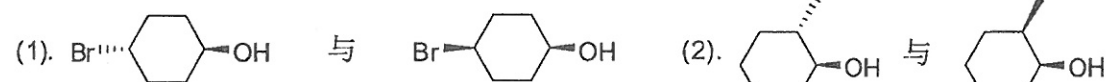
6. 试写出下列结构的另一个共振极限结构式, 请务必用箭头表示电子的移动, 并比较它们的稳定性, 简要说明理由。



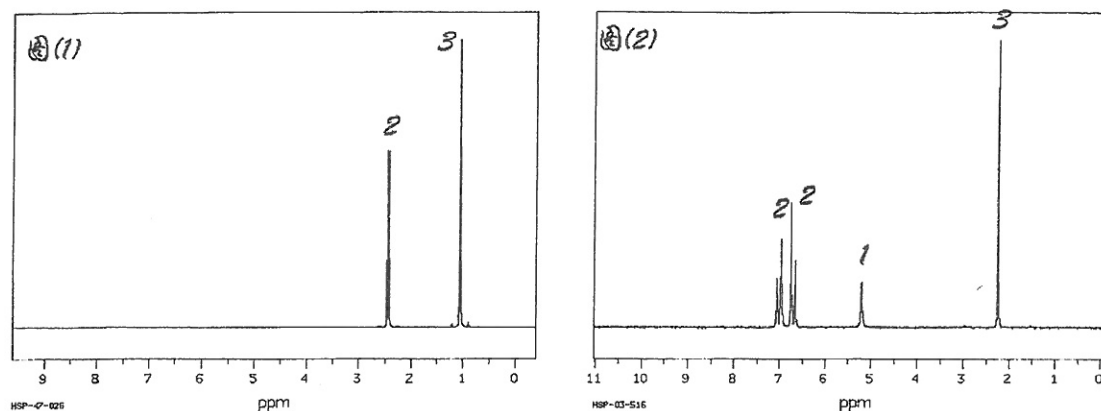
7. 试写出下列共轭二烯烃与 HCl 的加成产物, 并分析哪个是热力学控制产物, 哪个是动力学控制产物。



8. 判断下列各对结构式代表的化合物的相互关系 (是否构造异构, 对映异构、非对映异构, 顺反异构, 构象异构或完全相同)



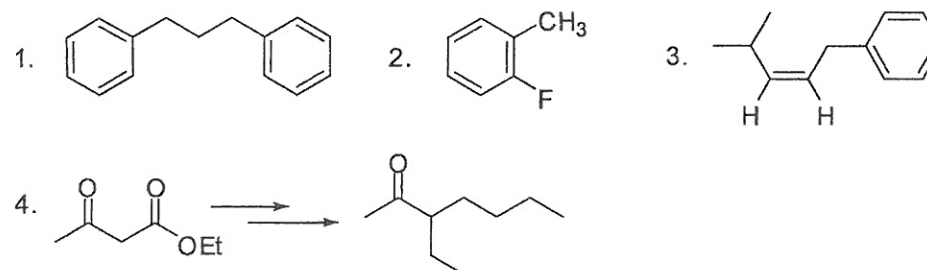
9. 根据谱图判断图(1)和图(2)分别是哪个化合物, 并简要说明选择的理由:



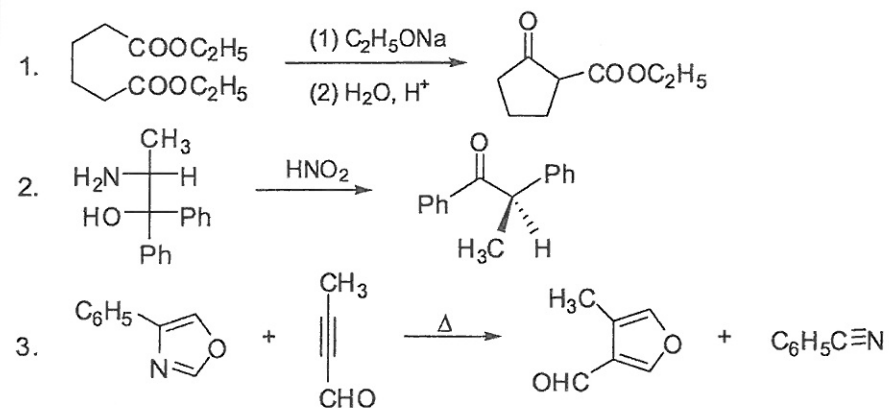
图(1) A、环戊醇 B、环戊酮 C、2-戊酮 D、3-戊酮

图(2) A、苯醇 B、*m*-甲基苯酚 C、*p*-甲基苯酚 D、*o*-甲基苯酚

四、合成题: 试为下列转化设计合理的合成路线, 除给定的原料, 限用无机试剂和苯、甲苯以及不超过四个碳的有机原料。(每小题5分, 4题任选3题, 共15分)



五、机理分析题: 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。(每小题5分, 3题任选2题, 共10分)



六、问答题 (共 10 分)

金属 A 溶于稀 HCl 生成 B, 其有效磁矩约为 5.0 B.M.。在无氧条件下, B 与 NaOH 溶液反应生成白色沉淀 C。C 暴露在空气中慢慢变绿, 最后变成棕色沉淀 D。灼烧 D 得红棕色粉末 E, E 经氢气不完全还原, 得黑色磁性物质 F。D 溶于稀 HCl 得溶液 G, G 可使 KI 溶液氧化成 I₂。但如果在加入 KI 之前加入适量的 NaF 则不会有 I₂ 生成。若向 D 的浓 NaOH 悬浮液中通入 Cl₂, 可得紫红色溶液 H, H 是一种很强的氧化剂。试确定 A, B, C, D, E, F, G, H 所代表的物质, 并写出各步的反应式。

七、计算题 (共 30 分, 其中 1-3 为必答题, 4 和 5 任选一题)

1. 汞蒸气对实验室工作人员有很严重的伤害作用。下表给出液态 Hg 和气态 Hg 的 298K 的热力学数据。根据此分别计算: (1) Hg 的正常沸点 (2) 298K 时的饱和蒸汽压。(5 分)

	Hg(l)	Hg(g)
$\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	0	61.4
$\Delta_f G_m^\ominus / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	0	31.8
$S_m^\ominus / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	75.9	175

2. 根据 Slater 规则计算 Co 的 3d 电子和 4s 电子的能量。(5 分)

3. 已知下列电极反应的标准电极电势 E^\ominus (10 分)

序号	电极反应式	标准电极电势 E^\ominus / V
a	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$	0.771
b	$\text{Br}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Br}^-$	1.066
c	$\text{I}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{I}^-$	0.5355
d	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{e}^- = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	-0.56
e	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1.232
f	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.507
g	$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	0.841
h	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Fe}$	-0.447

- (1) 哪些电极反应的电极电势不受酸碱介质的影响?

降低 pH 值, 哪些电极反应的电极电势会升高?

- (2) 哪种物质是碱性介质中最强的还原剂?

- (3) 在标准状态下, 哪些物质可以将 Br⁻氧化成 Br₂?

- (4) 在标准状态下, 哪些物质可以将 Fe²⁺还原铁单质?

4. 在 0.8 dm³ 溶液中, Ba²⁺和 Pb²⁺的浓度均为 5.0×10⁻³ mol·dm⁻³, 将浓度为 4.0×10⁻² mol·dm⁻³ 的 H₂C₂O₄ 溶液 0.20 dm³ 加到该溶液中充分混合。试通过计算说明沉淀生成情况。已知草酸 $K_{a1}=5.36\times 10^{-2}$, $K_{a2}=5.35\times 10^{-5}$; BaC₂O₄ 的 $K_{sp}=1.6\times 10^{-7}$; PbC₂O₄ 的 $K_{sp}=4.8\times 10^{-10}$ 。(10 分)

5. 一溶液中 SO₄²⁻及 CO₃²⁻的浓度均为 0.10 mol·dm⁻³, 向其中加入可溶性钡盐固体。试通过计算说明: (已知 BaSO₄ 的 $K_{sp}=1.08\times 10^{-10}$; BaCO₃ 的 $K_{sp}=2.58\times 10^{-9}$) (10 分)

- (1) 哪种离子先沉淀?

- (2) 两种离子的浓度达到何种比例时才能同时沉淀?

- (3) 开始同时沉淀时, 先沉淀的离子浓度为多少?