

机密 ★ 启用前

厦门大学 2007 年招收攻读硕士学位研究生 入学 考 试 试 题

科目代码: 617

科目名称: 普通化学 (无机 40%、有机 60%)

招生专业: 化学化工学院各专业

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。

注意: 本试题共三部分, 报考化学系各专业的考生答第一、二部分试题, 报考高分子专业的考生答第一、三部分试题。

第一部分 无机化学

一、选择题 (共 10 题 20 分)

1. 2 分 $AlCl_3, AlBr_3, AlI_3$ 是共价化合物, 能溶于有机溶剂, 不能溶于水。
下列方程式中与实验事实相符合的是.....
(A) $AlCl_3 \cdot 6H_2O = AlCl_3 + 6H_2O$
(B) $CuSO_4 + 2HI = CuI_2 + K_2SO_4$
(C) $PbS + 4H_2O_2 = PbSO_4 + 4H_2O$
(D) $Hg_2(NO_3)_2 + 2NaOH = Hg_2O + 2NaNO_3 + H_2O$

2. 2 分

现有 ds 区某元素的硫酸盐 A 和另一元素氯化物 B 水溶液, 各加入适量 KI 溶液, 则 A 生成某元素的碘化物沉淀和 I_2 。B 则生成碘化物沉淀, 这碘化物沉淀进一步与 KI 溶液作用, 生成配合物溶解, 则硫酸盐和氯化物分别是.....

- (A) $ZnSO_4, Hg_2Cl_2$
(B) $CuSO_4, HgCl_2$
(C) $CdSO_4, HgCl_2$
(D) Ag_2SO_4, Hg_2Cl_2

3. 2 分

已知下列五组物质性质差异为:

$Mg(OH)_2 > Cd(OH)_2$, $H_2SiF_6 > HF$, $H_2PbCl_6 > PbCl_4$, $AgF > CaF_2$, $Au^+ > Hg_2^{2+}$, 它们依次表示的性质是.....

- (A) 碱性, 酸性, 稳定性, 溶解度, 歧化容易;
(B) 碱性, 酸性, 水解度, 溶解度, 氧化性;
(C) 碱性, 酸性, 稳定性, 溶解度, 水解度;
(D) 碱性, 酸性, 稳定性, 溶解度, 配位能力 (与 NH_3)

$$\varphi_{AgX/Ag} = \varphi^\ominus + \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{K_{sp}}$$

4. 2 分

已知: $K_{sp}(AgSCN) = 1.1 \times 10^{-12}$, $K_{sp}(AgI) = 1.5 \times 10^{-16}$, $K_{sp}(Ag_2CrO_4) = 1.0 \times 10^{-11}$; 则上述难溶盐与其金属组成的电对的 φ^\ominus 值大小顺序为.....

- (A) $AgSCN > AgI > Ag_2CrO_4$
(B) $AgI > AgSCN > Ag_2CrO_4$
(C) $Ag_2CrO_4 > AgSCN > AgI$
(D) $Ag_2CrO_4 > AgI > AgSCN$

5. 2 分

按分子轨道理论, 下列分子 (离子) 中键级等于 2 的是.....

- (A) O_2 (键级=1) (B) CN^- (键级=2.5) (C) Be_2 (键级=0) (D) C_2 (键级=2)

6. 2 分

已知 化学键 H—H Cl—Cl H—Cl
键焓 / $kJ \cdot mol^{-1}$ 436 239 431

则可估算出反应 $H_2(g) + Cl_2(g) = 2HCl(g)$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 为.....

- (A) $-224 kJ \cdot mol^{-1}$
(B) $-187 kJ \cdot mol^{-1}$
(C) $+187 kJ \cdot mol^{-1}$
(D) $+224 kJ \cdot mol^{-1}$

7. 2 分

下列各对物质, 能在酸性溶液中共存的是.....

- (A) $FeCl_3$ 和 溴水 (B) H_3PO_3 和 $AgNO_3$ 溶液
(C) H_3AsO_4 和 KI 溶液 (D) N_2H_4 和 $HgCl_2$ 溶液

8. 2 分

下列配合物的稳定性, 从大到小的顺序, 正确的是.....

- (A) $[HgI_4]^{2-} > [HgCl_4]^{2-} > [Hg(CN)_4]^{2-}$
(B) $[Co(NH_3)_6]^{3+} > [Co(SCN)_4]^{2-} > [Co(CN)_6]^{3-}$
(C) $[Ni(en)_3]^{2+} > [Ni(NH_3)_6]^{2+} > [Ni(H_2O)_6]^{2+}$
(D) $[Fe(SCN)_6]^{3-} > [Fe(CN)_6]^{3-} > [Fe(CN)_6]^{4-}$

9. 2 分

PR_3 在配合物 $M(PR_3)_6$ 中可能形成键, 这种 π 键属于.....

- (A) $M(d\pi) \rightarrow L(p\pi)$
(B) $M(d\pi) \rightarrow L(d\pi)$
(C) $L(p\pi) \rightarrow M(d\pi)$
(D) $L(p\pi) \rightarrow M(p\pi)$

10. 2 分

使 Cr^{3+} 离子能放出氢的水溶液是.....

- (A) $pH = 0$
(B) $pH = 10$
(C) $pH = 0$ 无氧
(D) $pH = 7$ 无氧

二、是非题: (共 10 题, 10 分)

11. F_2O 分子的偶极矩比 H_2O 分子的偶极矩大

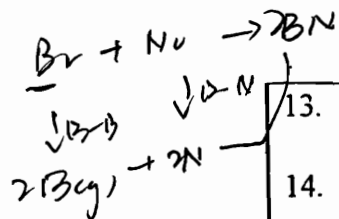
12. ψ_{n,l,m,m_s} 表示一个原子轨道

H He Li Be B

5+5=10 N₂



$(\pi, \pi)^2 \rightarrow 1$



13. 酸性(按 K_{a1})变化次序为: $\text{H}_3\text{PO}_4 > \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 > \text{H}_3\text{AsO}_4$ X
14. 配制 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液时, 在溶解 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的水中加入少量 Na_2CO_3 溶液
 均是大块状 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 在水中溶解很慢
15. F 原子的 2p 轨道和 Cl 原子的 2p 轨道能量不相等
 在溶液中
16. 原子序数为 1~18 的 18 种元素中, 原子最外层不成对电子数与它的电子层数相等的元素共有 6 种
 H He Li Be B C N O F Ne Na Mg Al Si P S Cl Ar
17. BN 可用 Born-Haber 循环计算晶格能
 Na Mg Al Si P S Cl Ar
18. 当屏蔽电子数目愈多或被屏蔽电子离核愈远时, σ 值也愈大
19. $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 配离子为反磁性 $3d^6$ $3d^6$ -----
20. 在 NH_3 , BCl_3 , PCl_3 , H_2O 分子中只有 BCl_3 中的 B 采取 sp^2 杂化。
 $5+3=8 \rightarrow \text{sp}^3$ $5+3=8 \rightarrow \text{sp}^3$ $5+3=8 \rightarrow \text{sp}^3$ $5+3=8 \rightarrow \text{sp}^3$

三、计算题 (共 2 题, 15 分)

21. 9 分
 Hg(I) 生成微溶于水的 $\text{Hg}_2(\text{HCOO})_2$ (简称为 Hg_2A_2), 考虑下述电池:
 $\text{Ag}, \text{AgCl} | \text{NaCl}, \text{NaA} | \text{Hg}_2\text{A}_2, \text{Hg}, \text{Pt}$
 对于等浓度的 NaCl 和 NaA , 电池电动势为 0.338 V, 计算 Hg_2A_2 的 K_{sp} 。
 已知: AgCl/Ag 电极的 $\varphi^\ominus = 0.222\text{V}$, $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}$ 电极的 $\varphi^\ominus = 0.790\text{V}$ 。
22. 6 分
 金属 Pb 为面心立方晶格, 已知 Pb 原子半径为 175 pm, 相对原子质量为 207.2, 试计算: (1) 晶胞边长, (2) Pb 原子的空间利用率, (3) Pb 的密度

四、问答题 (共 3 题, 15 分)

23. 5 分

根据 VSEPR 理论, 对于 IBrCl_3^- :

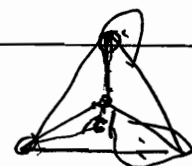
- (1) 计算其中心原子的价层电子对数; (2) 画出几何构型;
 (3) 指出孤电子对数; (4) 给出分子构型的名称; 平面四方锥形
 (5) 对分子结构中键角可能偏离理想构型的情况给予简单说明。

24. 5 分

预言 119 号元素的下列性质: M

- (1) 单质与水的反应: $2\text{M} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{MOH} + \text{H}_2$
 (2) 单质在氧气中燃烧的产物: $\text{M} + \text{O}_2 \rightarrow \text{MO}_2$
 (3) 比较它的溴化物和碘化物的热力学稳定性: $\text{MBr} < \text{MI}$ 。
 (4) 预测它的碘化物的晶体类型: 离子晶体

(5) 难溶化合物举例。



25. 5 分

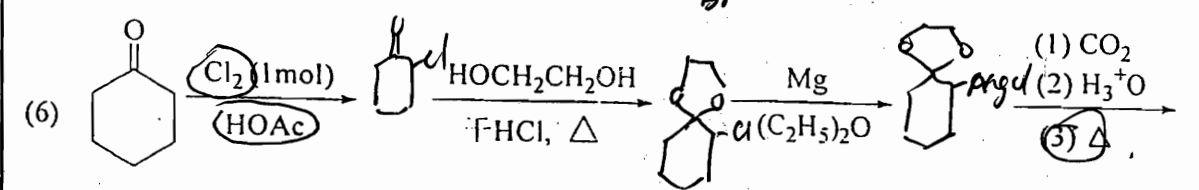
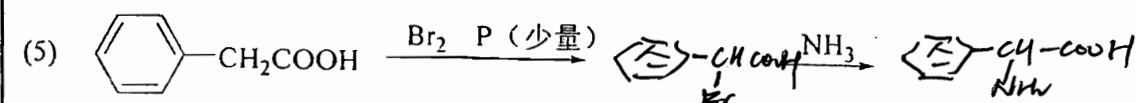
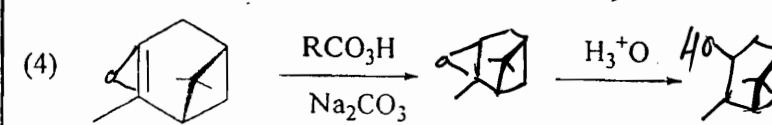
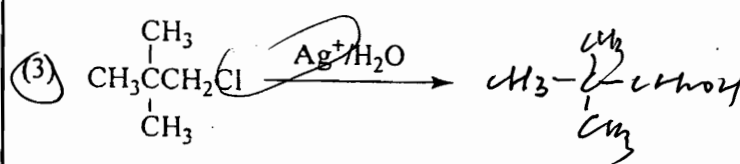
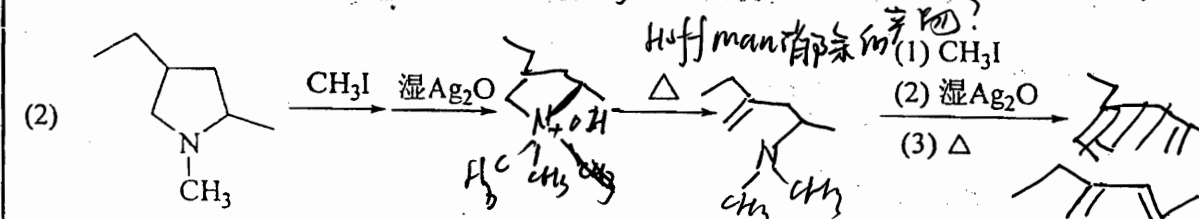
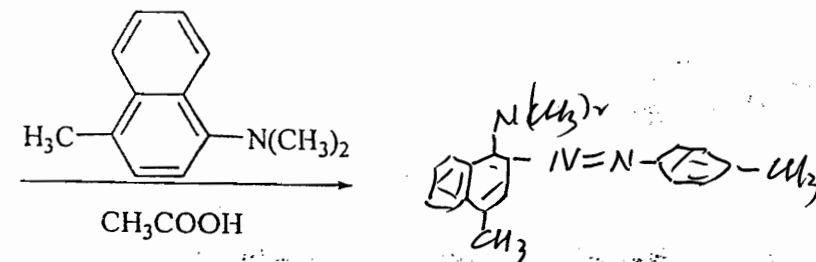
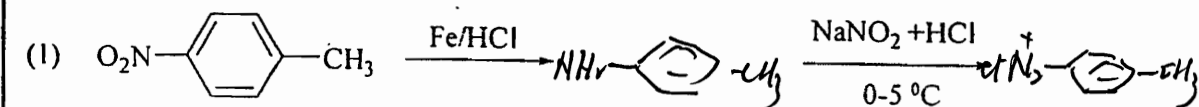
已知化合物 ClO_2 的键角 $\angle\text{OClO}$ 为 116.5° , $\text{Cl}-\text{O}$ 键长为 149 pm, 正常 $\text{Cl}-\text{O}$ 单键键长为 170 pm。化合物 ClO_2 不具有双聚的倾向, 但 ClO_2 有顺磁性。试根据以上性质确定化合物 ClO_2 的几何构型, 中心原子杂化态, 并对以上性质作出解释。写出相应成键过程。

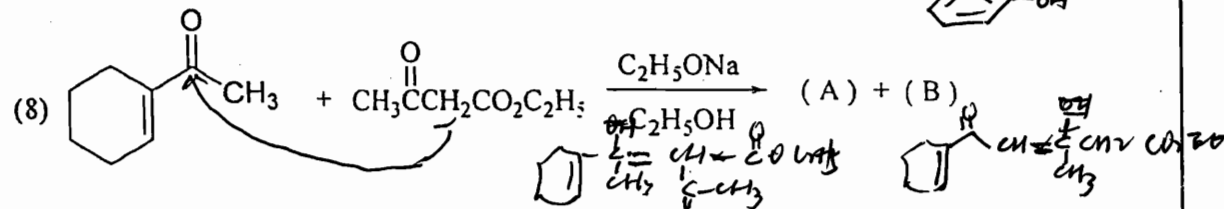
$\frac{7}{2} = 4 \text{ sp}^3 \text{ V 型}$

第二部分 有机化学 A

(报考化学系各专业答本部分题, 报考高分子专业答本部分题不计分。)

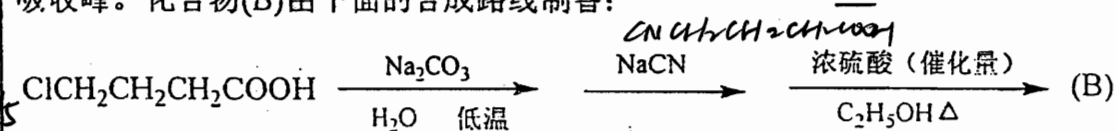
五、写出下列反应的主要有机产物, 必要时写明产物的立体构型 (20 分)





六、根据下列合成路线和有关波谱数据, 写出化合物 A-J 的结构式。(10 分)

1. 某化合物(A) $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$ 的核磁共振有 a, b 两组峰, a 在 $\delta 1.35$ 处有一三重峰, b 在 $\delta 4.25$ 处有一四重峰; 其红外光谱在 1150cm^{-1} 、 1190cm^{-1} 、 1730cm^{-1} 均有强的特征吸收峰。化合物(B)由下面的合成路线制备:



(A)与(B)在乙醇钠的催化作用下反应得(C) $C_{11}H_{14}O_6$, (C)先用 NaOH 水溶液处理得(D), 然后(D)酸化加热得化合物(E) $C_5H_6O_2$ 。请根据上述事实推测(A)、(B)、(C)、(D)、(E)的结构简式。

2. 某化合物(F) $C_4H_7ClO_2$, 其核磁共振有 a、b、c 三组峰, a 在 $\delta 1.25$ 处有一个三重峰, b 在 3.95 处有一个单峰, c 在 4.21 处有一个四重峰。红外光谱在 1730cm^{-1} 区域有一强的吸收峰。化合物(G) $C_5H_{10}O$, 其核磁共振有 a'、b' 二组峰, a' 在 $\delta 1.05$ 处有一个三重峰, b' 在 2.47 处有一个四重峰, 红外光谱在 1700cm^{-1} 附近有特征吸收峰。(F) 与 (G) 在 Zn 作用下于苯中反应, 然后再水解得化合物(H) $C_9H_{18}O_3$, (H) 在 H^+ 催化作用下加热得(I) $C_9H_{16}O_2$, (H) 先用 $NaOH$ 水溶液处理, 然后再酸化得化合物(J) $C_7H_{14}O_3$ 。请根据上述事实推测化合物(F) (G) (H) (I) (J) 的结构简式。

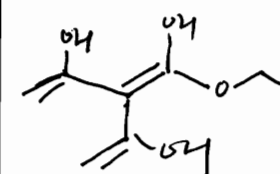
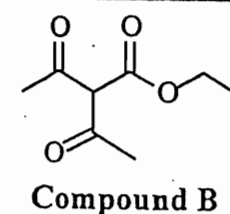
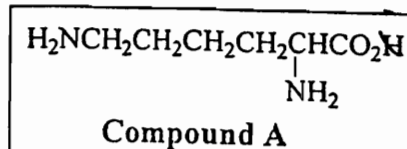
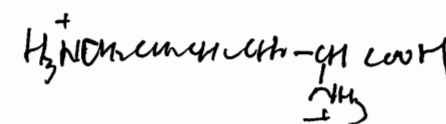
七、回答下列问题 (27 分)

1. (2分) 分别写出化合物 A 在下列条件下的主要存在形式

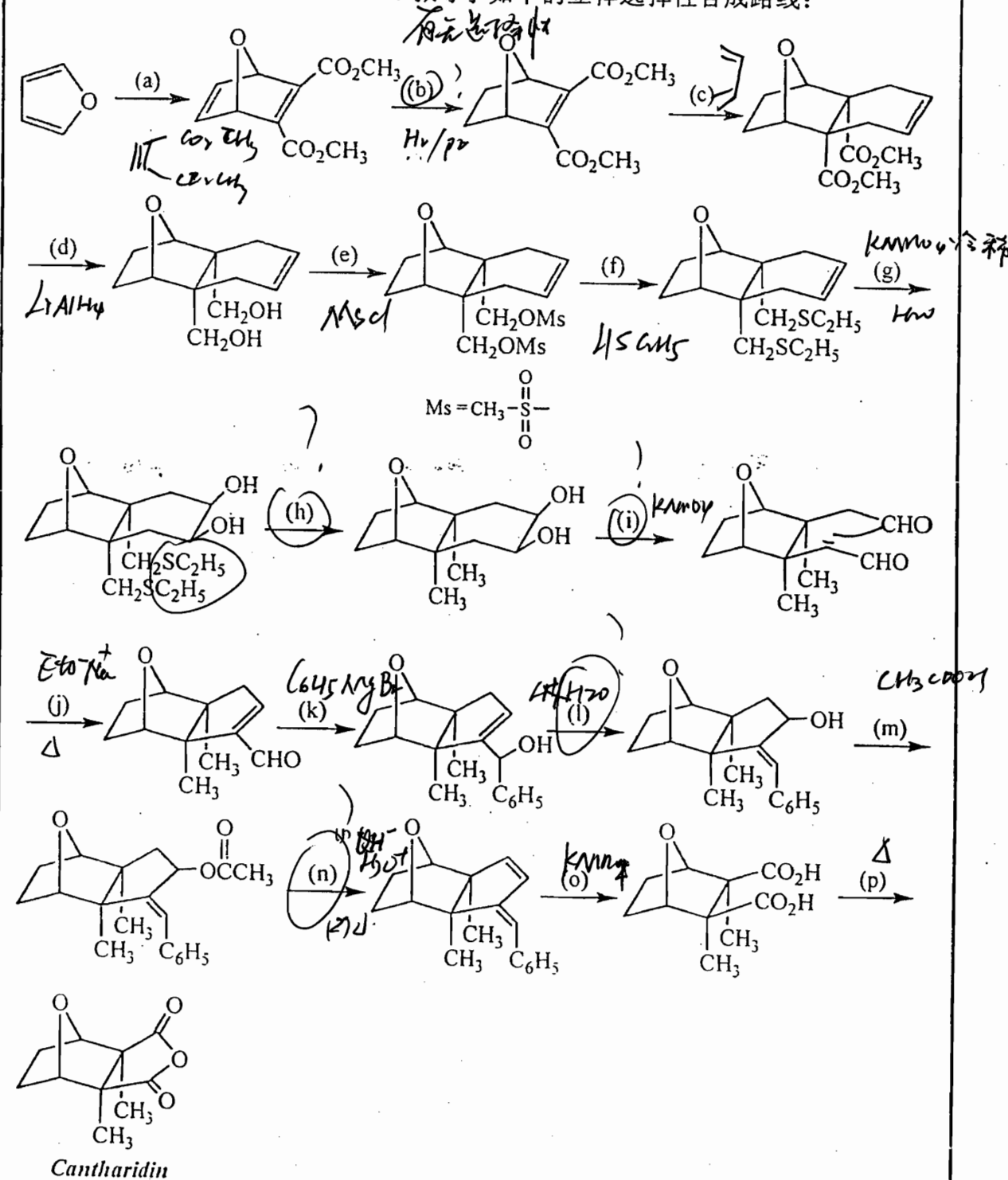
(1) 强酸性溶液

(2) 强碱性溶液

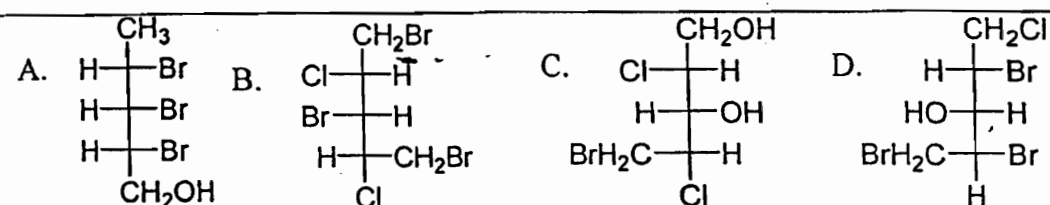
2. (1 分) 写出化合物 B 的最稳定烯醇式



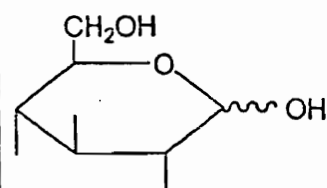
3. (24 分) Cantharidin 是由一种称为斑蝥的甲虫中分离得到的天然有机化合物, 1953 年哥伦比亚大学 Gilbert Stork 报导了如下的立体选择性合成路线:



- D $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$



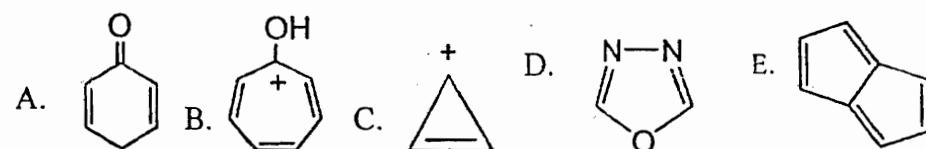
3. 画出下列单糖的 Fischer 投影式:



4. 画出下列二元取代环己烷最稳定的构象。

顺-1-氯-2-溴-环己烷

5. 下列化合物有芳香性的是:



6. 下列糖中属于还原性糖的是:

A. 淀粉 B. 纤维素 C. 甘蔗 D. 果糖

7. 油脂的主要化学成分是:

A. 甘油硝酸酯 B. 高级烷烃 C. 脂肪酸甘油酯 D. 芳香酸甘油酯

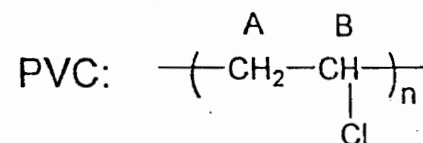
8. 简要说明何谓外消旋体?

9. 写出下列基团的红外伸缩振动峰的大致位置:

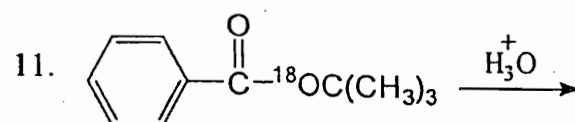
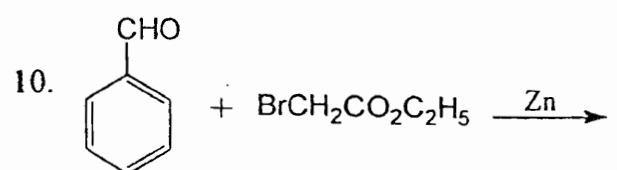
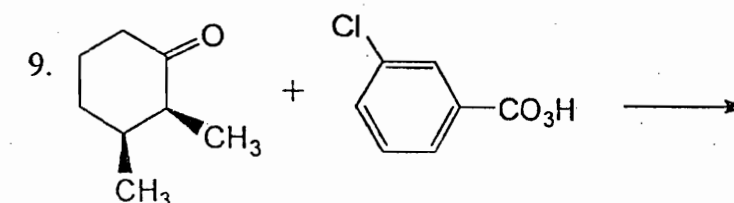
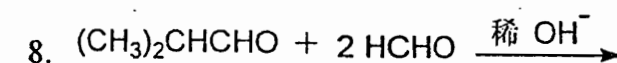
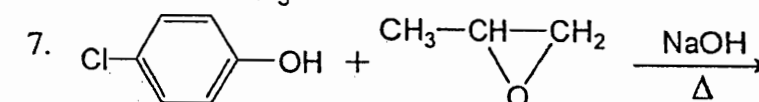
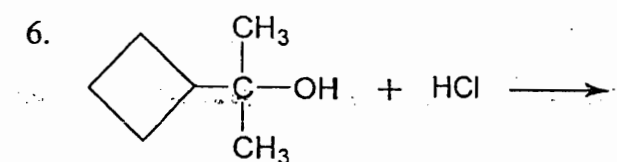
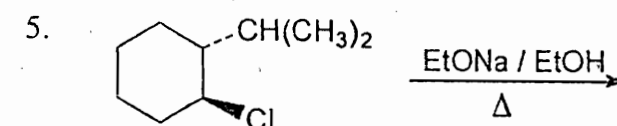
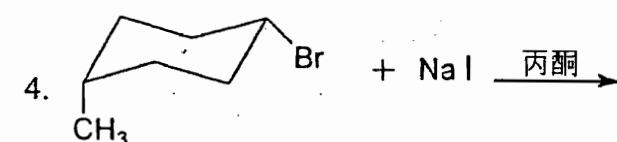
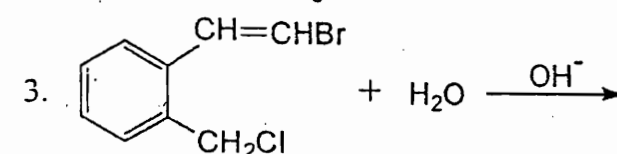
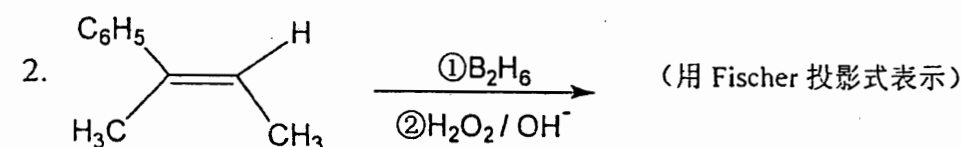
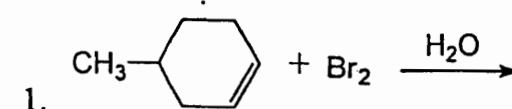
① 聚甲基丙烯酸甲酯中的羰基。

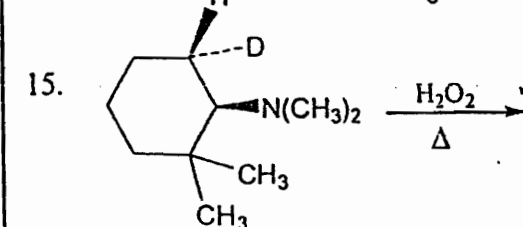
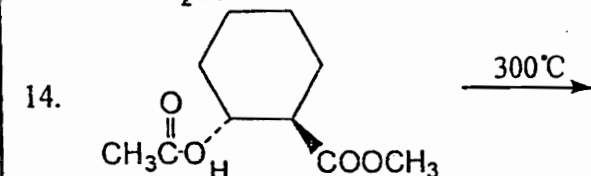
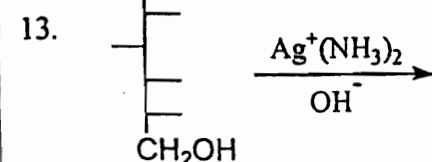
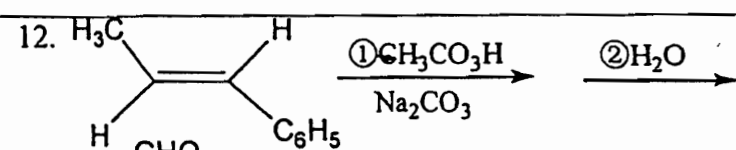
② 丁腈橡胶中的腈基。

10. PVC 聚氯乙烯主链上的氢 A 和 B, 哪个在 ^1H NMR 的较低场? 估计各自的化学位移值。

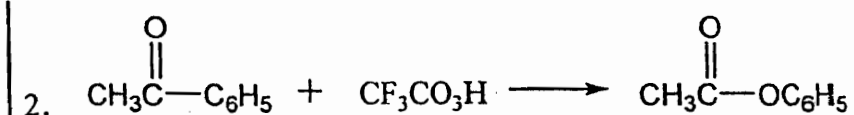
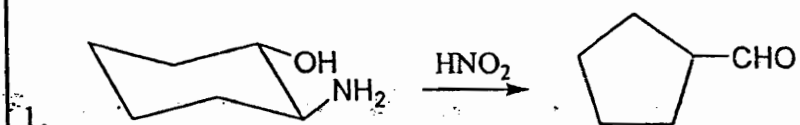


十二、完成反应 (30 分)





十三、反应历程 (10 分)



十四、结构推导 (10 分)

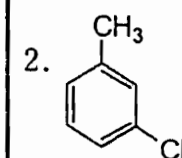
1. 中性化合物 A ($\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Br}$) 与羟氨和苯肼均不发生反应, 经碱性水解后再酸化生成 B ($\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{Br}$) 和 C ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$); A 的 IR 在 3000 cm^{-1} 以上区域没有吸收峰, 在 $2850\sim 2950\text{ cm}^{-1}$ 和 1740 cm^{-1} 有较强吸收峰; $^1\text{H NMR}$ δ 1.0 (t, 3H); δ 1.3 (d, 6H); δ 2.1 (m, 2H); δ 4.2 (t, 1H); δ 4.6 (m, 1H)。推导出 A, B, C 的构造式并指明 NMR 数据的归属。

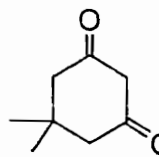
2. 某化合物 A ($\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$), IR 吸收峰为 3300 cm^{-1} (宽峰), 2900 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} , 1050 cm^{-1} , $810\sim 830\text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H NMR}$ δ 3.6 (s, 1H); δ 3.8 (s, 3H); δ 4.5 (s, 2H); δ 7.2 (m, 4H)。推测该化合物的结构。

十五、合成题 (20 分)

用基本原料或指定原料及必要的有机和无机试剂合成下列化合物

1. 聚乙烯醇



3. 用丙二酸二乙酯为主要原料合成 , 其他试剂任选

