




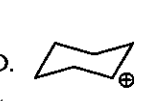
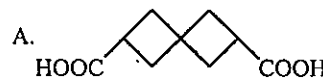
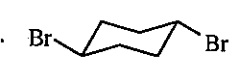
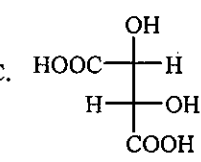
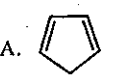
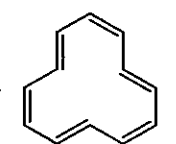
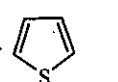
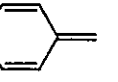
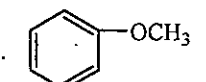
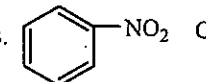
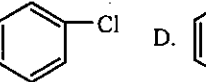
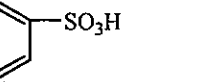
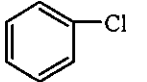
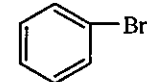
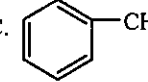
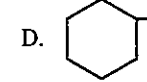
2011 年硕士研究生入学考试初试试题 (A 卷)

科目代码: 620 科目名称: 有机化学和仪器分析 满分: 150 分

注意: ①认真阅读答题纸上的注意事项; ②所有答案必须写在答题纸上, 写在本试题纸或草稿纸上均无效; ③本试题纸须随答题纸一起装入试题袋中交回!

有机化学部分:

一. 选择题 (每题 2 分, 总计 20 分)

- 下列化合物中沸点最高的是 ()
A. 2-甲基己烷 B. 庚烷 C. 2,2-二甲基戊烷 D. 2,2,3-三甲基丁烷
- 下列碳正离子中最不稳定的 ()
A.  B.  C.  D. 
- 下列化合物中有手性的是 ()
A.  B.  C. 
- 下列化合物中有芳香性的是 ()
A.  B.  C.  D. 
- 下列烯烃发生亲电加成反应时活性最高的是 ()
A. $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}_2$ B. $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ C. $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCN}$ D. $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$
- 下列化合物发生 Friedel-Crafts 反应时活性最高的是 ()
A.  B.  C.  D. 
- 下列化合物中水解速率最大的是 ()
A.  B.  C.  D. 
- 制备格氏试剂时所用的无水乙醚可采用下列哪一种干燥剂进行干燥 ()
A. 无水硫酸钠 B. 金属钠 C. 变色硅胶 D. 浓硫酸

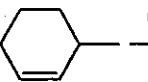
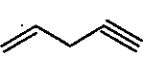
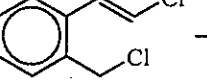
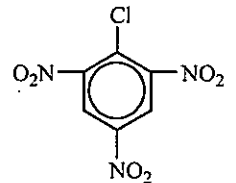
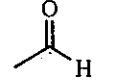
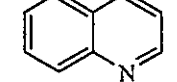
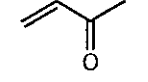
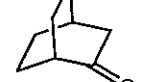
9. 卤代烃脱卤化氢或醇脱水过程中, 当有可能形成异构体烯烃时, 总是形成双键上有较多取代基的烯烃为主, 该经验规则称为 ()

A. Hückel 规则 B. Markovnikov 规则 C. Hofmann 规则 D. Saytzeff 规则

10. 根据肥皂分子的去污原理, 合成洗涤剂的分子中应该同时具有憎水部分和亲水部分。据此, 请指出下列化合物中哪一个不是合成洗涤剂 ()

A. $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$ B. $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{COONa}$ C. $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+(\text{C}_{12}\text{H}_{25})\text{Br}^-$ D. $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{COOC}_5\text{H}_{11}$

二. 完成下列反应, 写出主要产物, 如涉及立体选择性需表明 (每个答案 1 分, 总计 12 分)

-  $\xrightarrow{h\nu, \text{Cl}_2}$ $\left[\right]$ $\xrightarrow[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]{\text{NaOC}_2\text{H}_5}$ $\left[\right]$
-  + $\text{H}_2\text{O} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{HgSO}_4}$ $\left[\right]$
-  $\xrightarrow{\text{NaCN}}$ $\left[\right]$
- $\text{BrCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 \xrightarrow{\text{Zn}} \left[\right] \xrightarrow[(2) \text{H}_3^+\text{O}]{(1) \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}} \left[\right]$
-  $\xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ $\left[\right]$
-  $\xrightarrow[\text{BF}_3]{\text{SH-SH}}$ $\left[\right] \xrightarrow[(3) \text{HgCl}_2/\text{H}_2\text{O}]{(1) n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}, (2) \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}}$ $\left[\right]$
-  $\xrightarrow{\text{KMnO}_4/\text{H}^+}$ $\left[\right]$
-  + $\text{CH}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2 \xrightarrow[(2) \text{H}_3^+\text{O}/\Delta]{(1) \text{NaOC}_2\text{H}_5}$ $\left[\right]$
-  $\xrightarrow{\text{PhCOOOH}}$ $\left[\right]$

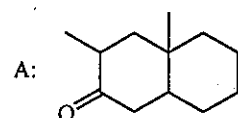
三、回答问题（每题 3 分，总计 12 分）

1. 比较下列化合物的碱性强弱（排序）：

对甲苯胺，苯胺，对硝基苯胺

2. 如何除去混在苯中的吡啶？

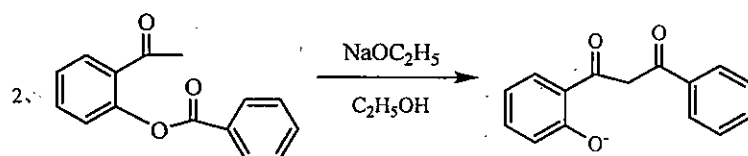
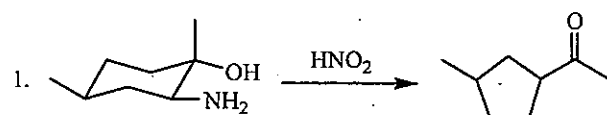
3. 写出化合物 A 与碱作用生成负离子的主要共振式：



4. 比较下列化合物和 HCN 发生亲核加成反应的速率大小（排序）：

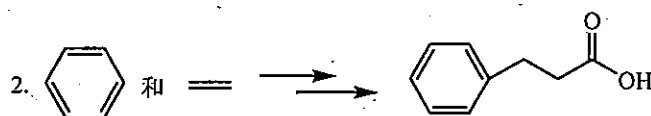
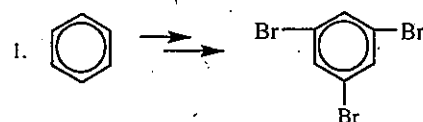
环己酮，苯甲醛，二苯甲酮

四、请为下面的反应给出合理、分步的反应机理（每题 4 分，总计 8 分）



五、以指定化合物为起始原料，可任选其它合适试剂，设计目标产物的合成路线，用化学方程式表达

（每小题 5 分，总计 15 分）



3. 由碳原子数不超过 4（含 4）的化合物合成环己胺

六、推测结构（总计 8 分）

1. 化合物 A (C_8H_{16}) 被酸性高锰酸钾溶液氧化后可生成两个主要产物 B 和 C，它们与 2,4-二硝基苯肼反应后均能生成黄色晶体。它们的 IR 谱图在 1715 cm^{-1} 附近均有强吸收峰。B 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图上只出现了一个单峰。C 的元素分析结果表明它的分子式是 $C_5H_{10}O$ ，它的 $^1\text{H-NMR}$ 谱数据如下： δ 0.92（三重峰，3H）， δ 1.60（多重峰，2H）， δ 2.18（单峰，3H）， δ 2.45（三重峰，2H）。请写出 A、B 和 C 的结构式。

2. 化合物 A ($C_6H_{13}N$) 可以溶于盐酸中，它与过量 CH_3I 作用，然后用碱处理得 $C_7H_{17}NO$ ，后者受热分解得到 B。B 也可与过量的 CH_3I 反应，经碱处理再加热分解可得到 1,4-戊二烯和三甲胺。请写出 A 和 B 的结构式。

仪器分析部分：

七、选择题（本题 10 分）

1. 温度是气相色谱的重要操作参数之一，它直接影响色谱柱的_____以及检测器的_____。

2. 需要消耗外电源的电才能产生电流而促使化学反应进行的装置_____。凡发生还原反应的电极称为_____极，按照习惯的写法，电池符号的左边发生_____反应，电池的电动势等于_____。

3. 自旋量子数 $I=0$ 原子核的特点是_____。

4. 光电倍增管的作用是(1)_____；(2)_____。采用这类检测器的光谱仪称为_____。

八、名词解释（本题 10 分）

灵敏度

梯度洗脱

参比电极

自旋偶合

量子效率

九、计算题（共 3 题，计 20 分）

1. 5 分

根据下列实验结果求试样中各组分的质量分数，试样中只含下列四组分：

	乙苯	对二甲苯	间二甲苯	邻二甲苯
色谱峰面积	120	75	140	105
相对重量校正因子	0.97	1.00	0.96	0.98

2. 5 分

用氟离子选择电极测定某一含 F^- 的试样溶液 50.0mL，测得其电位为 86.5mV。加入 $5.00 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 氟标准溶液 0.50mL 后测得其电位为 68.0mV。已知该电极的实际斜率为 59.0mV/pF，试求试样溶液中 F^- 的含量为多少 (mol/L)？

3. 10 分

浓度为 $5.00 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 的某酸 HA 溶液于 440nm、1.0cm 比色皿中测量得到的吸光度数据: pH = 1 时为 0.401; pH = 13 时为 0.067。问当 pH = 7 时该溶液的吸光度是多大? 该酸 HA 的解离常数为 5.00×10^{-7} 。

十、论述题 (本题 35 分)

2010 年 11 月上海市发生高层建筑火灾事故，造成 58 人死亡的重大灾难。据调查，火灾原因是因为使用了易燃高分子材料及施工不当。导致死亡的原因主要为窒息、中毒等。试解答下列问题：

1. 你对所使用的易燃高分子材料是否了解？若在事故现场采集到该材料残片，试问如何通过分析方法确定材料品种？
2. 火灾现场缺氧会导致窒息死亡，试问有什么办法可以测定空气中氧浓度？其原理是什么？
3. 一氧化碳是导致中毒死亡的主要原因之一，试问可用什么方法测定一氧化碳？
4. 火灾事故中有机物燃烧会产生光气、二噁英等有毒气体，试问如何分析此类有毒气体？
5. 火灾救援中使用的大量消防用水可能流入城市排水系统，并有可能污染周边土壤及水源，试问如何判断可能造成的污染程度？