

# 南京大学 2004 年攻读硕士学位研究生入学考试试题(三小时)

考试科目名称及代码 有机化学和分析化学 334  
 适用专业: 无机化学、分析化学、有机化学、物理化学

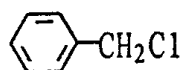
注意:

1. 所有答案必须写在“研究生入学考试答题纸”上, 写在试卷和其他纸上无效;

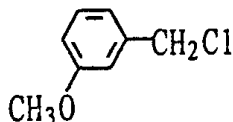
2. 本科目允许/不允许使用无字典存储和编程功能的计算器。

## 一、按下列题意回答问题: (16 分)

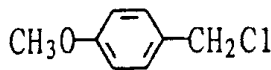
1. 比较下列苄基氯在含水丙酮中发生溶剂分解反应的相对速率( > > )



(a)

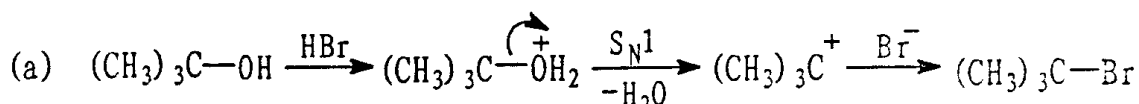


(b)

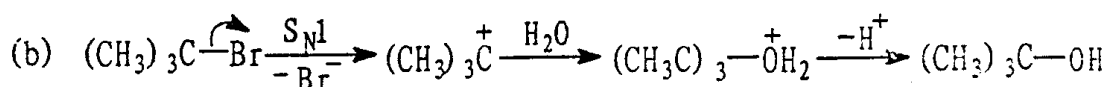


(c)

2. 叔丁醇与 HBr 按 S<sub>N</sub>1 机理起下列取代反应: ( )

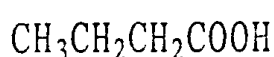


其逆反应为:

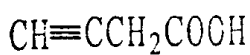


试考察当溶剂极性增加时, 是有利于正反应还是有利于逆反应?

3. 比较下列几种酸的酸性强弱: ( > > )



(a)

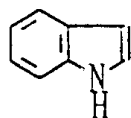


(b)

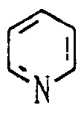


(c)

4. 将下列含氮化合物的碱性由强到弱排列: ( > > )



(a)

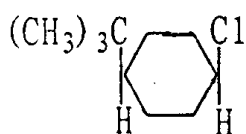


(b)

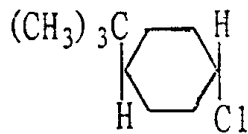


(c)

5. 比较下列氯代环己烷在 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 作用下起 E2 反应的速率( > )

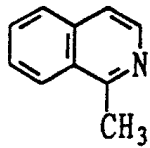


(a)

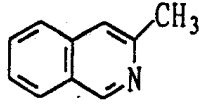


(b)

6. 比较 1-甲基异喹啉和 3-甲基异喹啉中甲基上氢的酸性强弱 ( > )



(a)

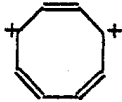


(b)

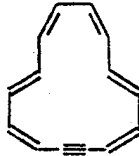
7. 下列结构中无芳性的为 ( )



(a)



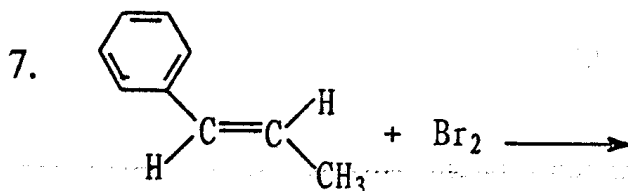
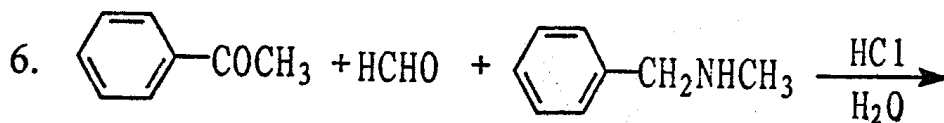
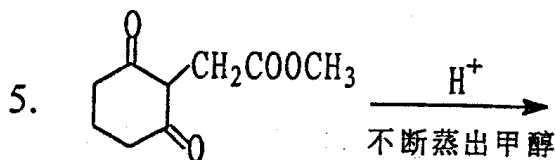
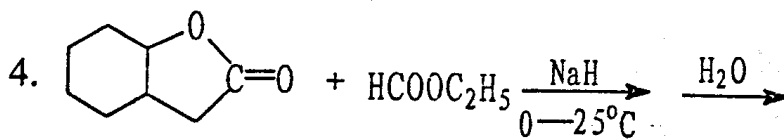
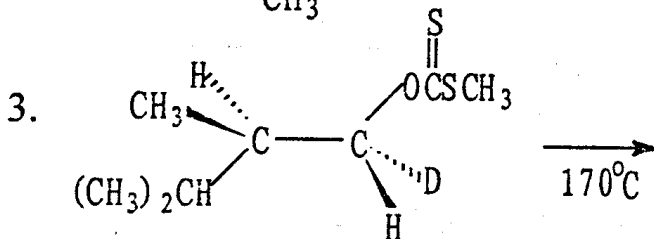
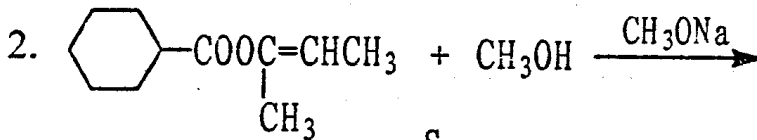
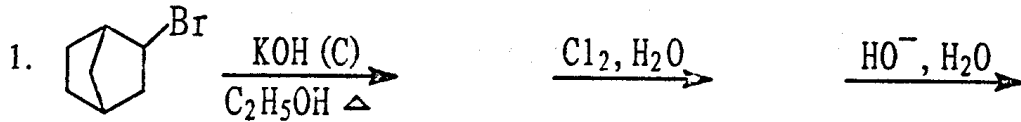
(b)

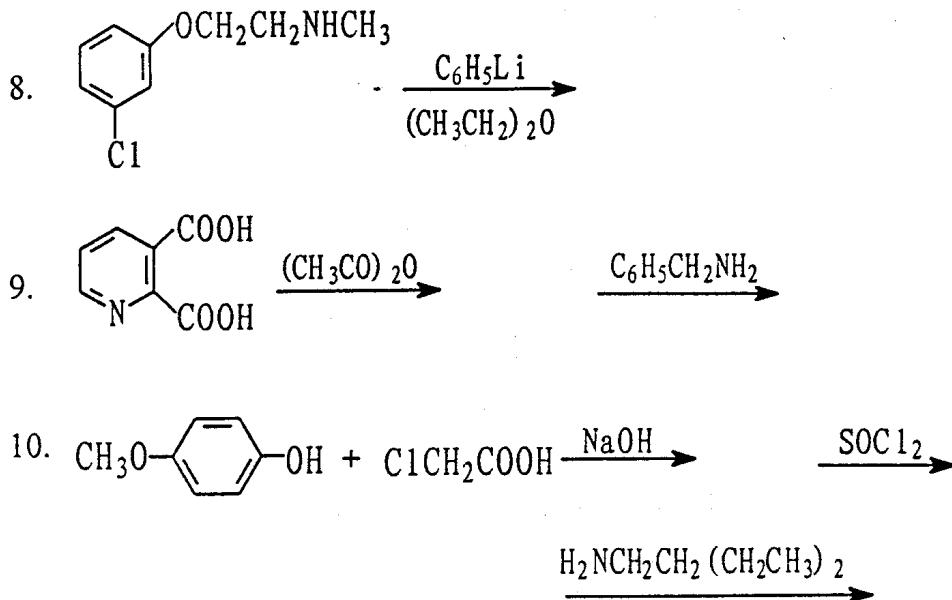


(c)

8. 邻硝基苯酚和邻羟基苯乙酮在结构上有什么共同点? 它们都可以用同一种实验方法分别与其相应的对位异构体分离开, 指出用的什么实验方法, 并说明分离的原理。

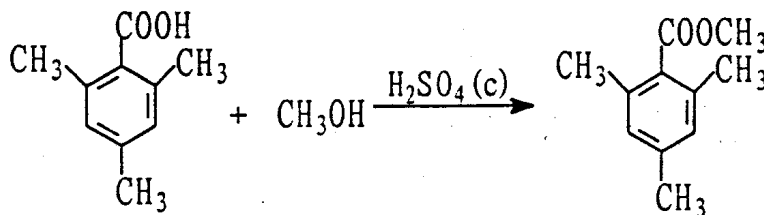
二、完成下列反应式, 写出其主要产物(注意立体化学): (20 分)



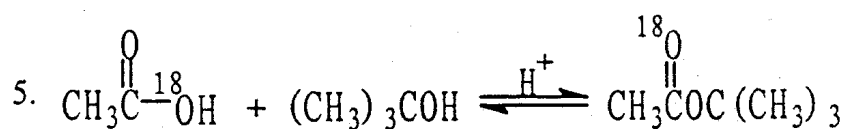
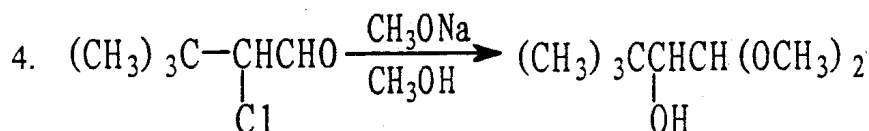
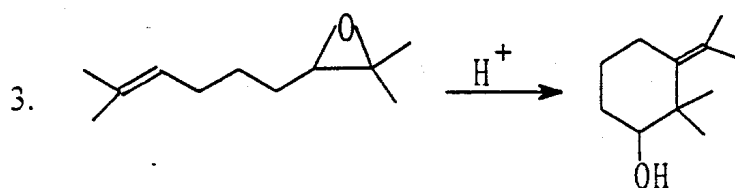
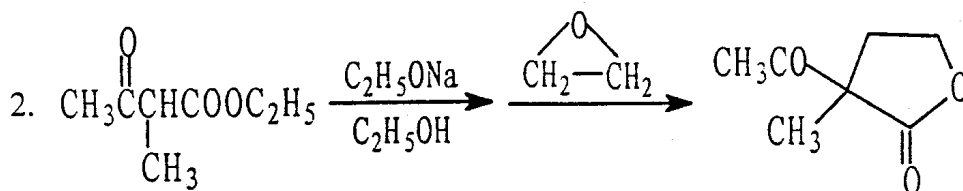


三、对下列反应建议合理的反应机理：(20分) (2,3,4,5 题任选三题)

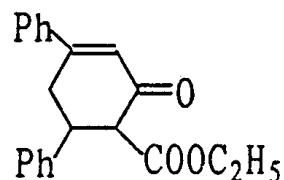
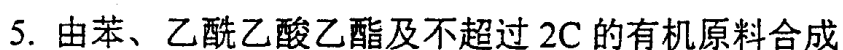
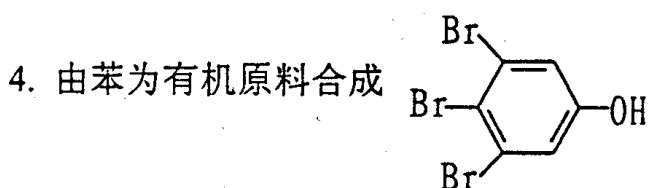
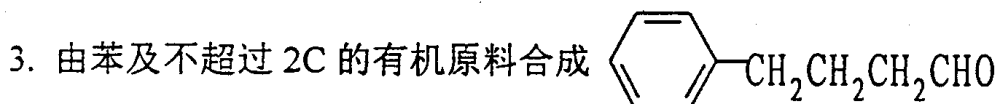
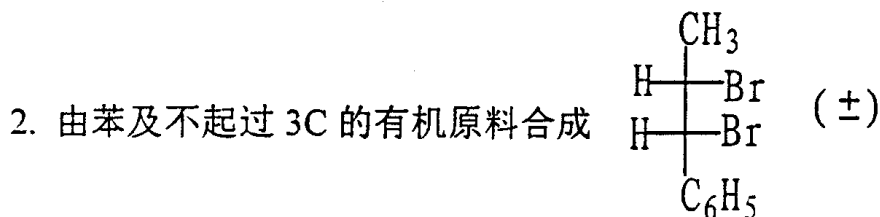
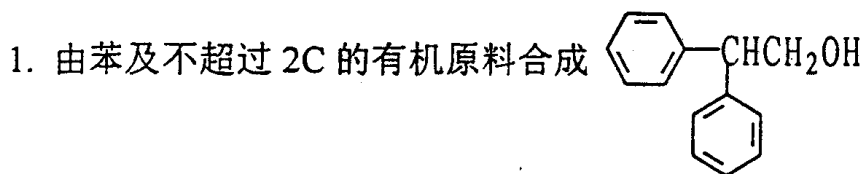
1. 在浓硫酸催化下，2,4,6-三甲基苯甲酸与甲醇反应生成 2,4,6-三甲基苯甲酸甲酯 (必做题)



如按上述反应制备相应的酯，则在实验操作时的加料顺序应该如何。



## 四、合成(无机试剂可任意使用)(20 分)(任选四题)



## 五、推出下列化合物的结构(10 分)

1. 化合物 A, 分子式为  $C_4H_8O$ , 其光谱数据如下:

IR:  $1725\text{cm}^{-1}$  处有强吸收。

$^1\text{H}$ NMR: ( $\delta$ ) 1.2(d, 6H), 3.3(m, 1H), 9.7(d, 1H)ppm

试推出化合物 A 的结构, 并说明 IR、 $^1\text{H}$ NMR 谱的归属。

2. 化合物 A, 分子式为  $C_5H_{11}NO_2$ , 是具 R-构型的手性化合物, 不溶于水和稀酸, 但可溶于 NaOH 溶液。当化合物 A 溶于 NaOH 后再酸化, 则给出 A 的一对外消旋体; R-构型 A 经  $H_2/Ni$  催化还原, 得到 R-构型的化合物 B, 分子式为  $C_5H_{13}N$ ; B 用  $HNO_2$  处理后, 水解得到不旋光的醇 C 和 D 的混合物。试推测出化合物 A、B、C 和 D 的结构, 并用反应式表示其反应过程。

## 六、实验题(共 14 分)

由苯甲酸乙酯与溴化苯基镁反应制备三苯甲醇

1. 在 250mL 反应瓶中, 用 1.5g 镁屑(0.06mol)和 6.4mL 溴苯(0.06mol, 溶于 25mL 乙醚)制备成 Grignard 试剂。

(1). 画出制备 Grignard 试剂的反应装置图。(4 分)

(2). 对反应所用的仪器及试剂有什么特殊要求?(2 分)

2. 将上述制备的 Grignard 试剂溶液在冰水浴冷却下, 加入 3.6mL 苯甲酸乙酯(3.8g, 约 0.03mol)溶于 15mL 乙醚的溶液, 加热回流 1h, 冷却后加入 20g

碎冰, 然后再加入 10mL 稀盐酸(1:1), 分解加成产物。分出醚层, 水层用 15mL 乙醚提取一次, 合并乙醚层, 蒸去乙醚, 残物进行水蒸气蒸馏。冷却, 过滤, 固体用乙醇-水重结晶, 得三苯甲醇纯品 4.5g(产率的 58%), 熔点 160~162°C。

(3). 画出水蒸气蒸馏的装置图(4分)

(4). 这里水蒸气蒸馏的目的是什么?(2分)

(5). 举出任意一本可以查找化合物熔点、沸点等物理常数的工具书(中文或外文)的书名。(2分)

分析化学部分(共50分)

## 七、填空 (20分)

(1) (4分) 用吸收了  $\text{CO}_2$  的标准  $\text{NaOH}$  溶液测定工业  $\text{HAc}$  的含量时, 会使分析结果\_\_\_\_; 如以甲基橙为指示剂, 用此  $\text{NaOH}$  溶液测定工业  $\text{HCl}$  的含量时, 对分析结果\_\_\_\_。(填偏高、偏低、无影响)

(2) (2分)  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  作为基准物用来标定  $\text{HCl}$  溶液的浓度, 有人将其置于干燥器中保存。这样, 对标定  $\text{HCl}$  溶液的浓度会\_\_\_\_。(填偏高、偏低、无影响)

(3) (4分) 含有  $0.010\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Mg}^{2+}$ -EDTA 配合物的  $\text{pH} = 10$  的氨性溶液中,  $[\text{Mg}^{2+}] = \underline{\hspace{2cm}} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[\text{Y}^{4-}] = \underline{\hspace{2cm}} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。(lg $K_{\text{MgY}} = 8.7$ ;  $\text{pH} = 10$ , lg $\alpha_{\text{Y}(\text{OH})} = 0.45$ )

(4) (4分) 在  $\text{pH} = 5.0$  的  $\text{HAc}-\text{Ac}^-$  缓冲溶液介质中, 以 EDTA 滴定  $\text{Pb}^{2+}$  至化学计量点时, 当溶液中  $\text{Ac}^-$  浓度增大时,  $\text{pPb}_{\text{sp}}'$  和  $\text{pPb}_{\text{sp}}$  值的变化情况是  $\text{pPb}_{\text{sp}}'$  \_\_\_\_;  $\text{pPb}_{\text{sp}}$  \_\_\_\_。(填增大、减小、不变)

(5) (4分)  $0.10\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  铝氟配合物溶液中, 已知其中游离  $\text{F}^-$  的浓度为  $0.010\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。溶液中配合物的两种主要存在形式是 \_\_\_\_ 和 \_\_\_\_; 其浓度分别为 \_\_\_\_ 和 \_\_\_\_  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。(Al $^{3+}$ -F 配合物的 lg $\beta_1 - \text{lg}\beta_6$  分别为 6.1, 11.1, 15.0, 17.8, 19.4, 19.80)

(6) (2分) 利用  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  ( $M_r = 222.6$ ) 沉淀形式称重, 测定  $\text{MgO}$  ( $M_r = 40.32$ ) 时, 其换算因数为\_\_\_\_。

八、计算题 (25 分)

(1) (5 分) 若使 0.0035 mol 固体 AgCl 完全溶解在 200 mL  $\text{NH}_3$  水中,  $\text{NH}_3$  的游离浓度至少是多少?

(已知  $K_{sp}(\text{AgCl}) = 1.77 \times 10^{-10}$ ;  $\text{Ag}^+ - \text{NH}_3$  的  $\lg \beta_1 - \lg \beta_2$  分别为 3.40, 7.40)

(2) (10 分) 无汞测定铁矿石中铁含量的方法是: 称取 1.2000 g 铁矿样, 用 40 mL 浓 HCl 溶解, 用水稀释至 250 mL, 取其 25 mL, 在加热近沸时, 滴加 5%  $\text{SnCl}_2$  溶液还原  $\text{Fe}^{3+}$ , 用甲基橙作指示剂, 褪色为终点, 切勿过量。而后立即用冷水冷却, 加水 50 mL, 加  $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4$  ( $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O} : \text{H}_3\text{PO}_4$  按体积比为 1 : 5 : 1 混合) 混酸 20 mL, 以二苯胺磺酸钠作指示剂, 用去  $0.008300 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  标准溶液 16.30 mL, 计算原样品中铁的含量?

(3) (10 分) 30.00 mL  $0.4000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 NaOH 与 20.00 mL 下列浓度的  $\text{H}_3\text{PO}_4$  混合, 计算混合后溶液的  $[\text{H}^+] = ?$

(已知  $\text{H}_3\text{PO}_4$  的  $\text{p}K_{a1} - \text{p}K_{a3}$  分别为: 2.12, 7.20, 12.40)

(a)  $0.2000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;

(b)  $0.4000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;

(c)  $0.6000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;

九 (5 分) 试解释为什么对多元酸而言, 总有  $K_{a1} > K_{a2} > \dots$ ?