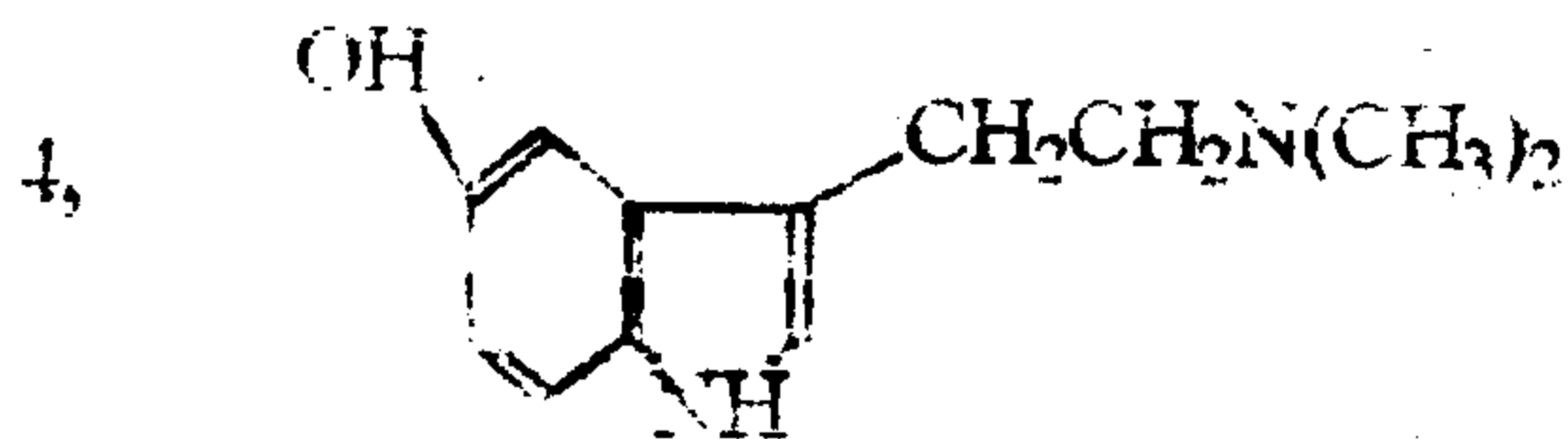
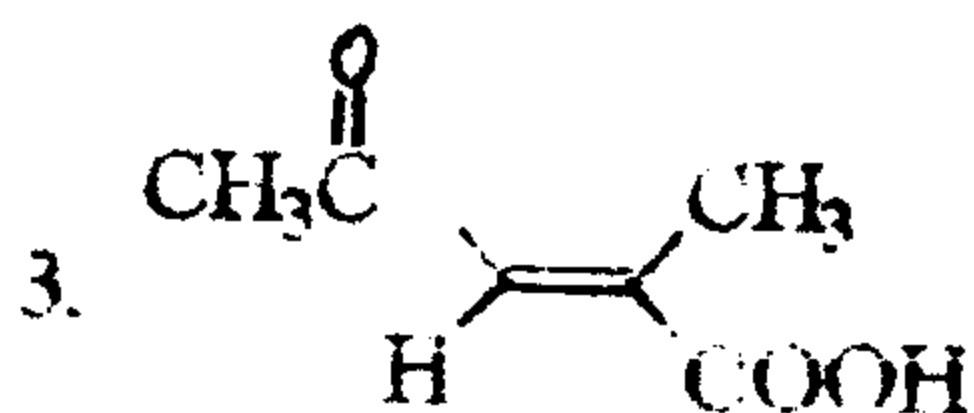
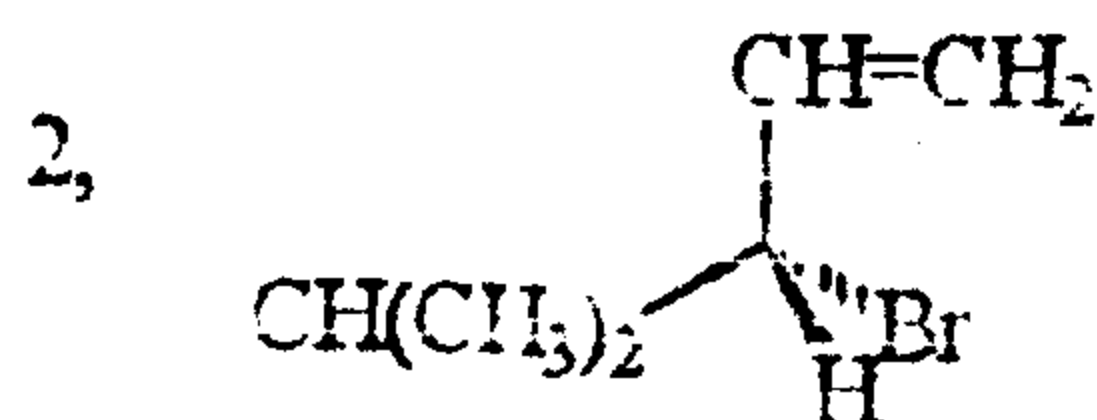
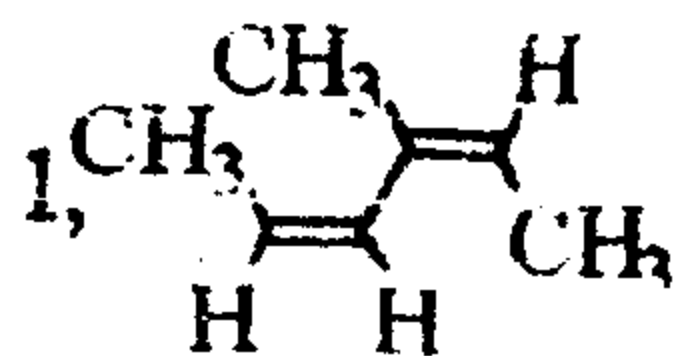


兰州大学一九九六年招收攻读硕士学位研究生考研试题

(有机化学部分)

一. 用IUPAC系统命名下列化合物, 有立体异构体时须表明构型.

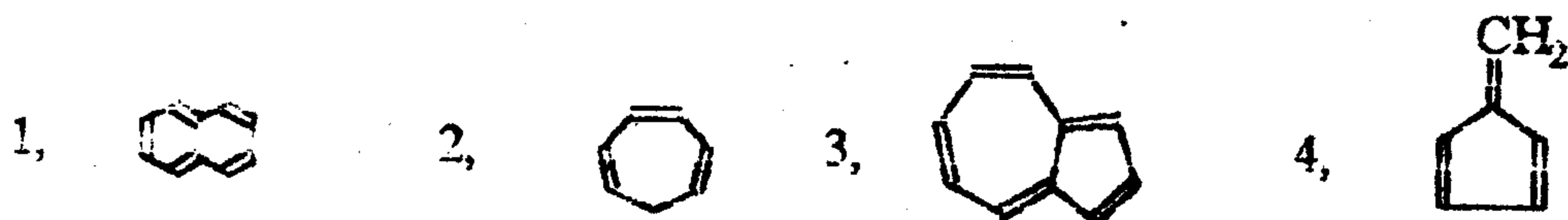


二. 选择正确分类的字母代号或代号顺序填入题后的括号, 有的题目解答可能不止一个.

1. 二氯丙烷可能的异构体的数目为 ()

(1) 3 (2) 4 (3) 5 (4) 6

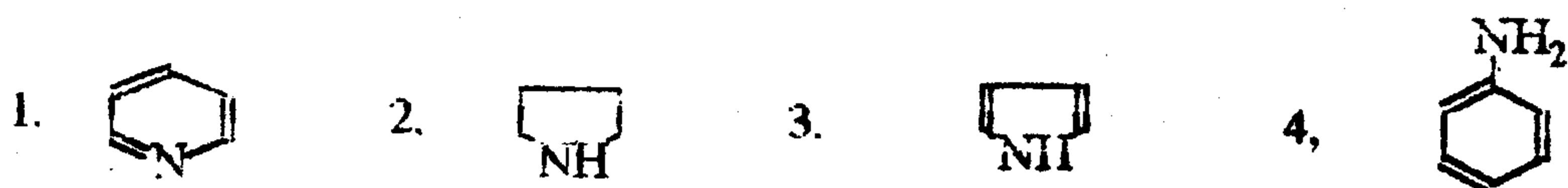
2. 下列一组化合物中, 具有huckel芳香性的是 ()



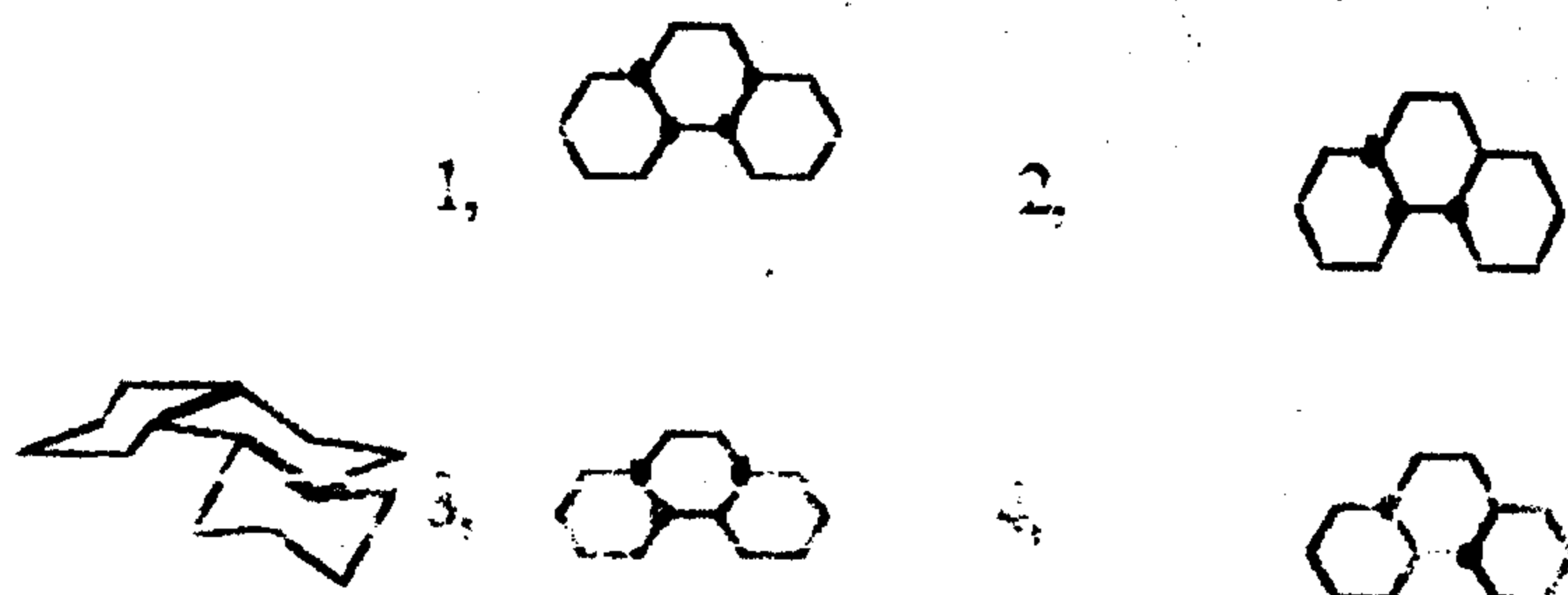
3. 下列一组化合物与 AgNO_3 乙醇溶液反应速率自大至小的顺序是 ()

a) $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ b) $\text{CH}_2=\text{CClCH}_2\text{CH}_3$ c) $\text{CH}_2=\text{CHCHBrCH}_3$ d) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHClCH}_3$

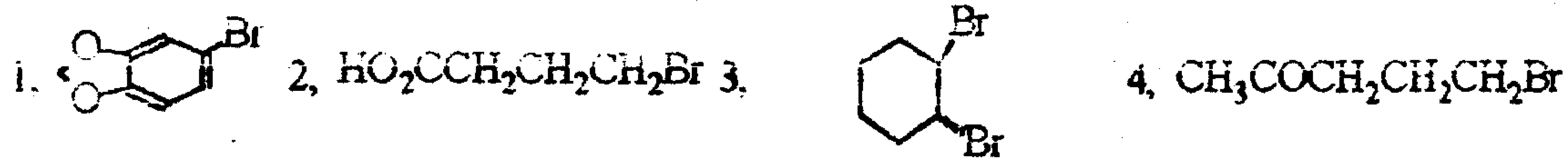
4. 下列一组化合物, 碱性自强至弱的顺序是 ()



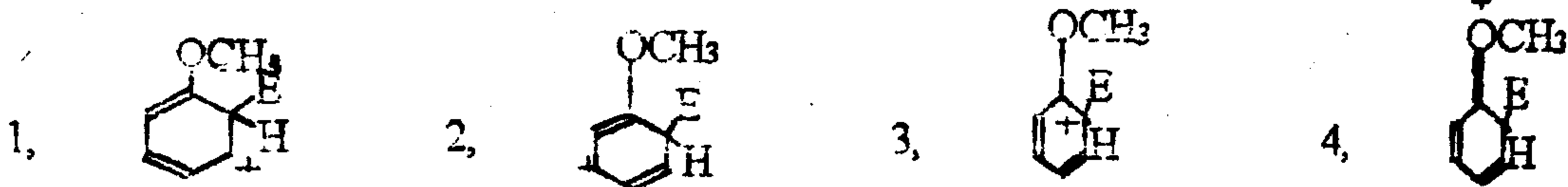
5. 你认为与左式所示构象相一致的全氢菲的构型是 ()



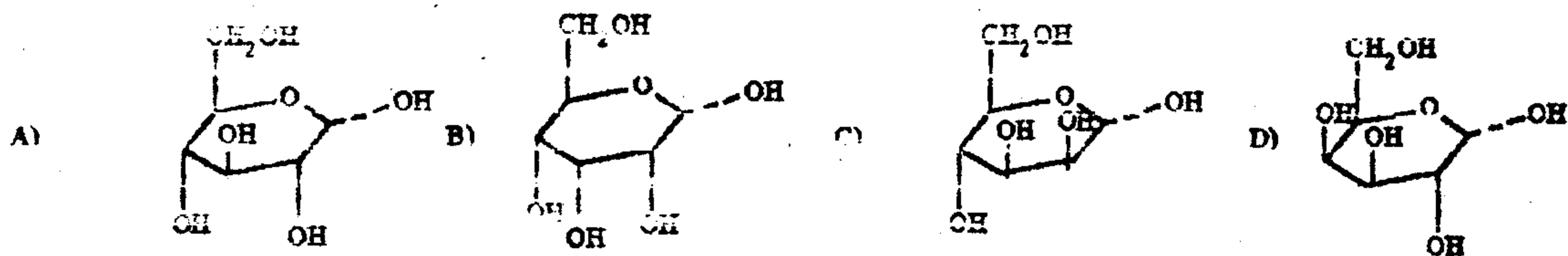
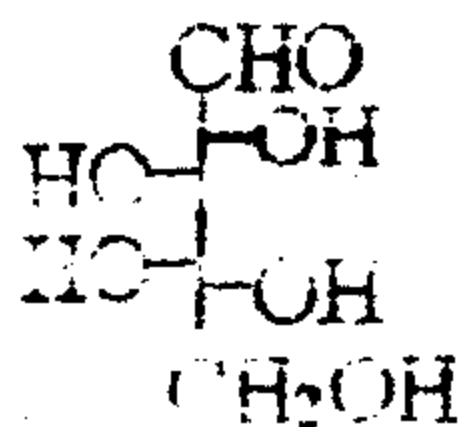
6. 下列一组化合物中, 能直接用于制备Grignard试剂的是 ()



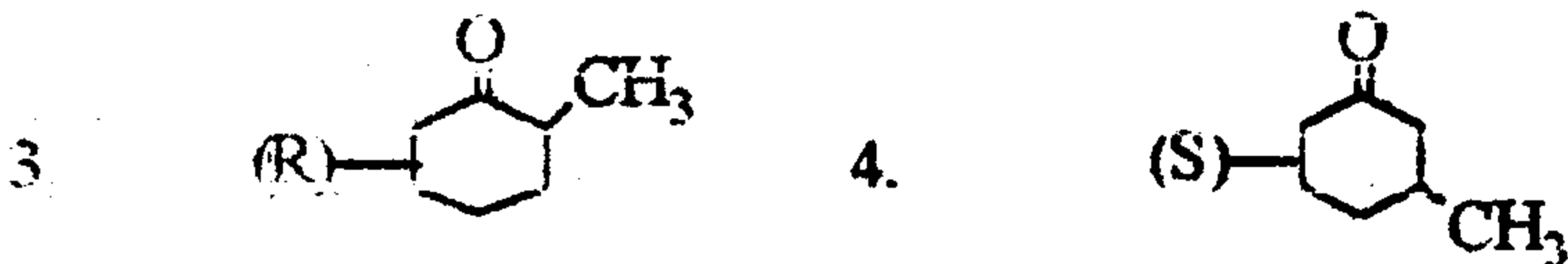
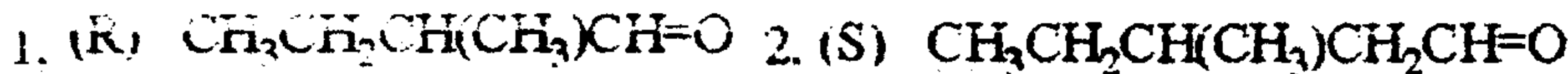
7. 下列共振结构式对芳香族亲电取代反应活性中间体真实结构贡献最大的是 ()



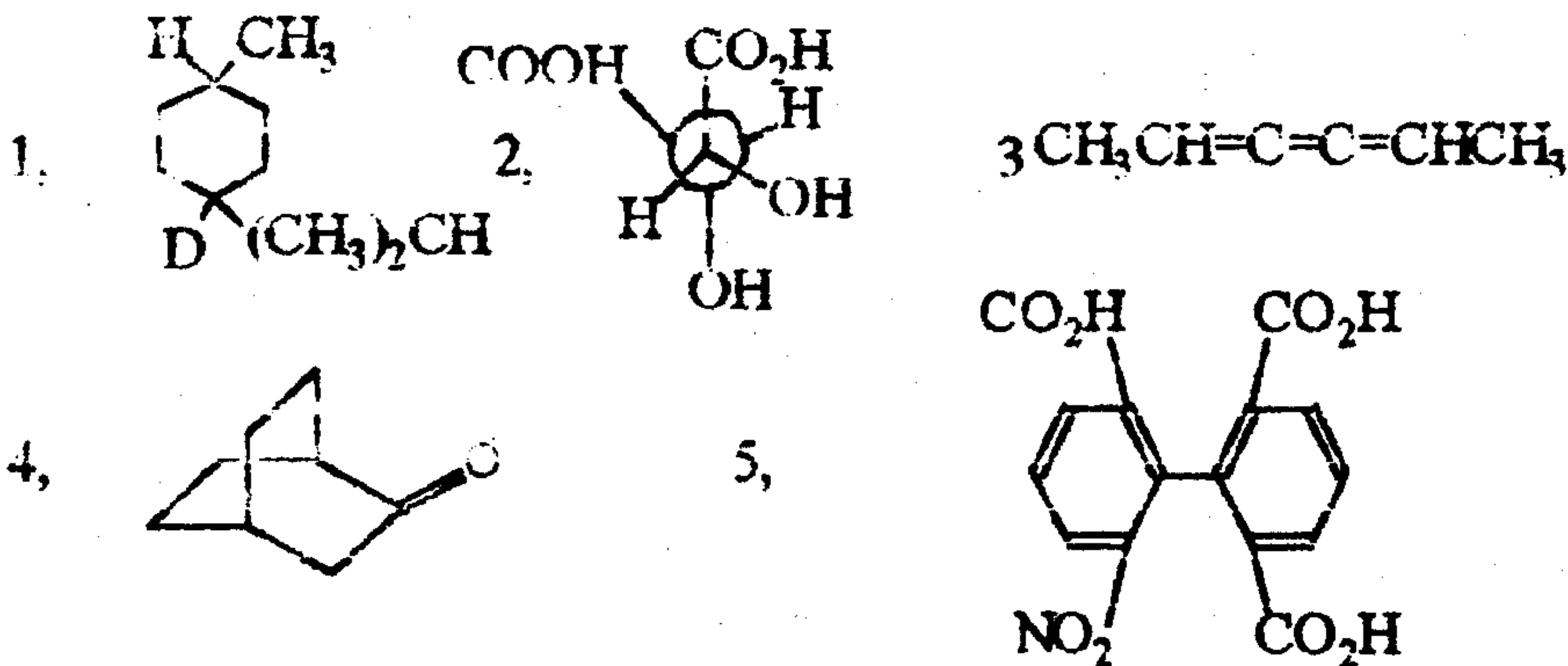
8. D - (+) - 半乳糖的Fisher投影式如左, 你认为与其相符合的Haworth式的正确表示是 ()



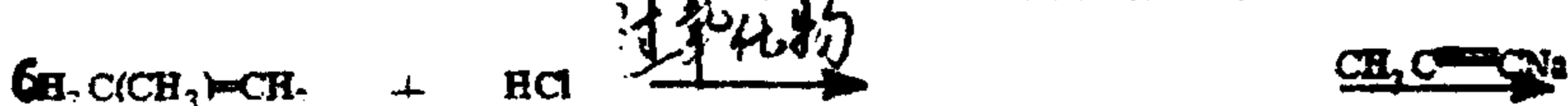
9. 下列一组化合物在碱性溶液中能发生外消旋化的是 ()

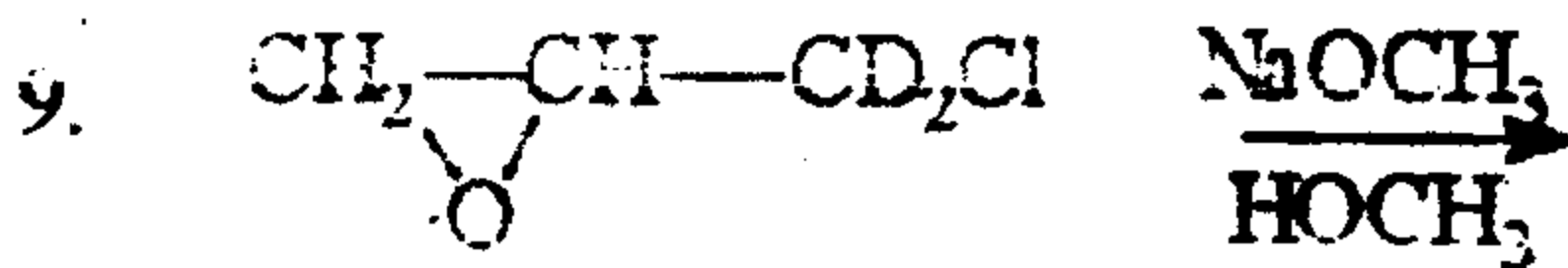
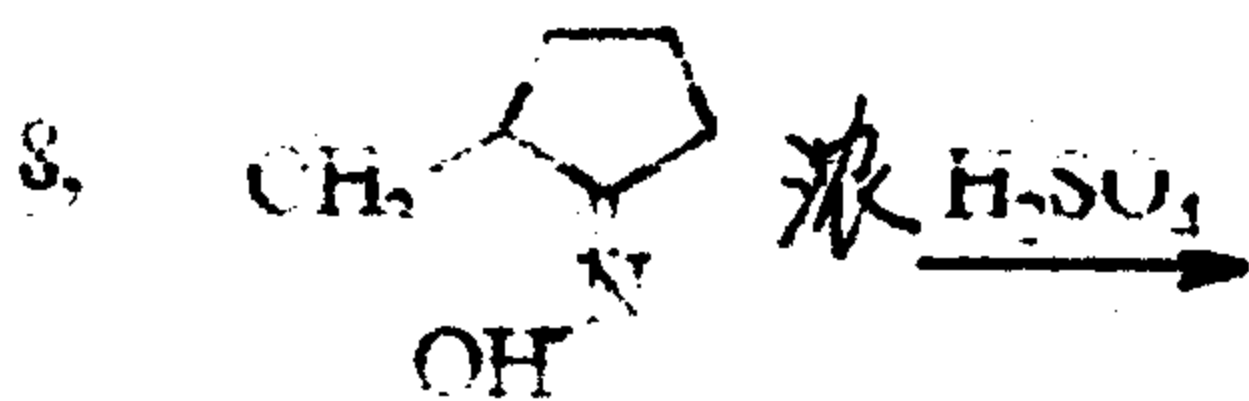
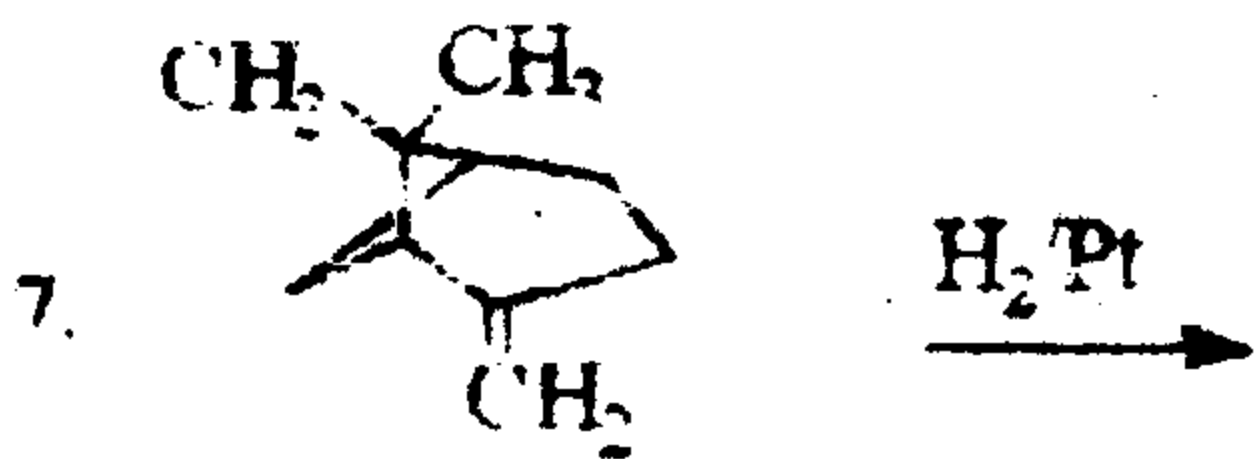
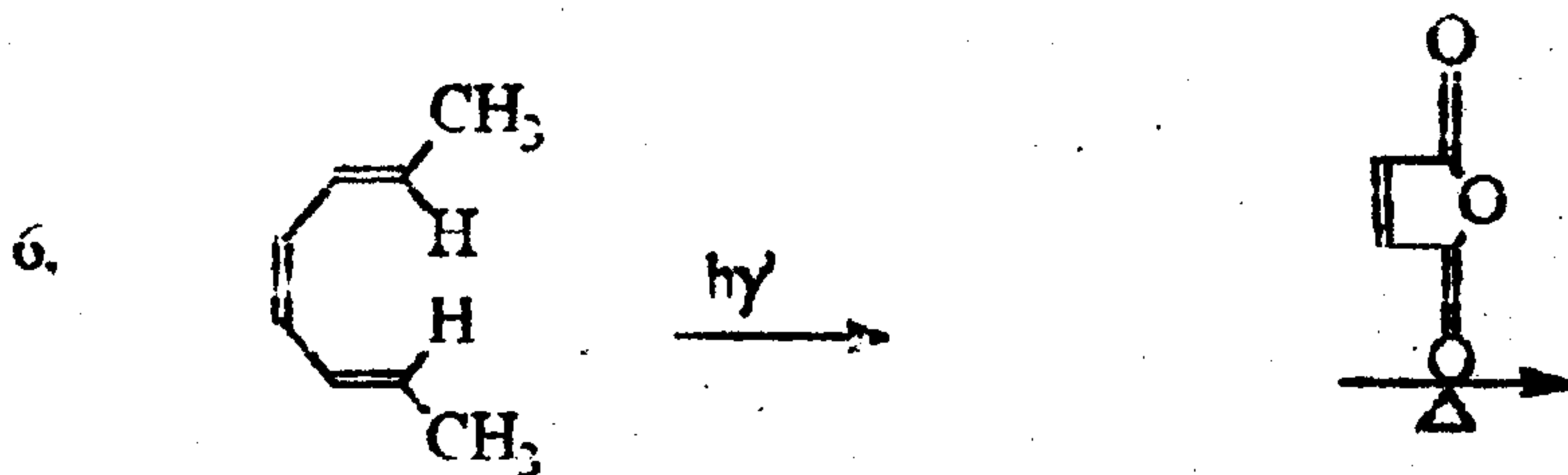
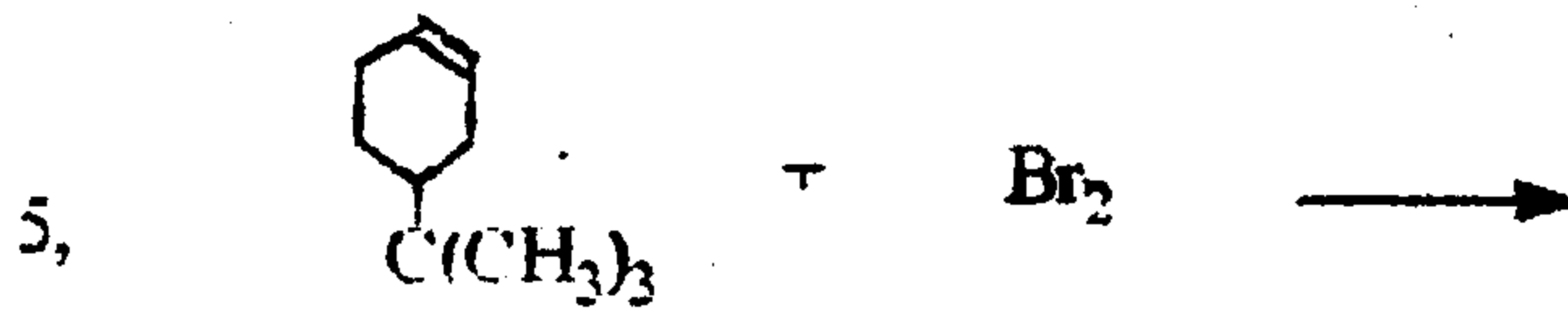
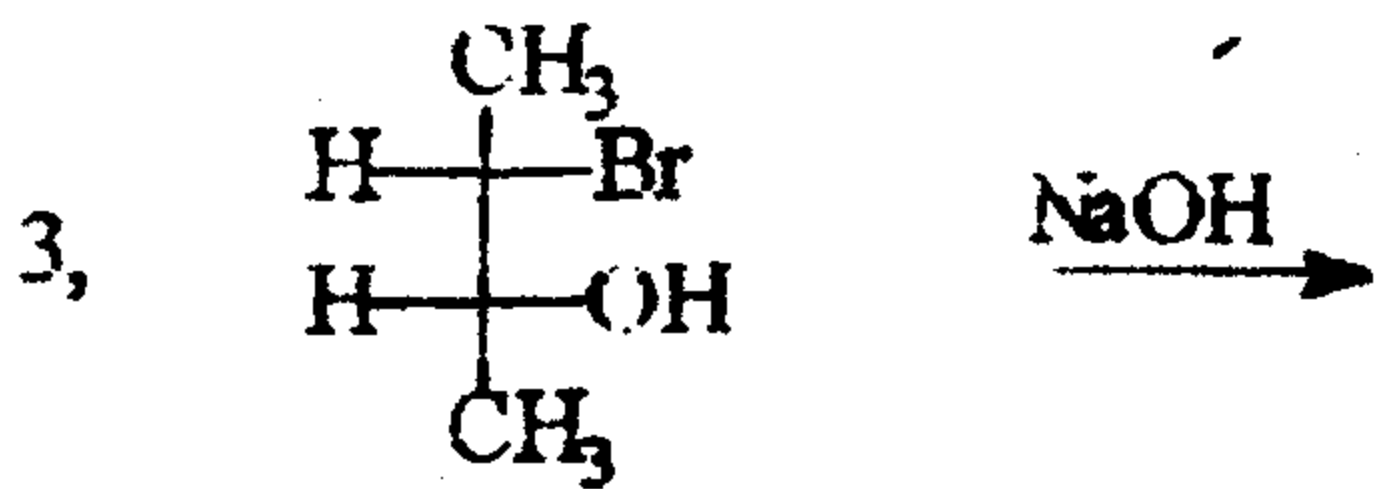
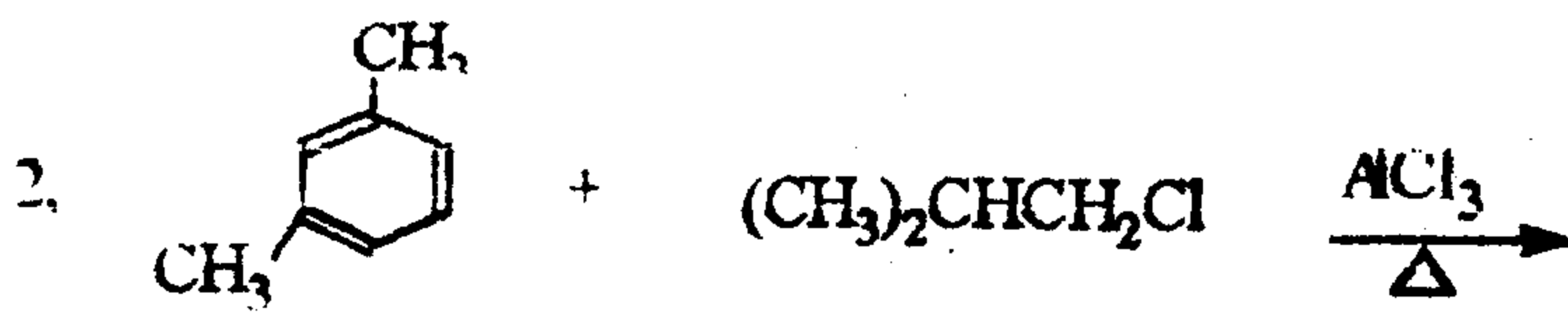


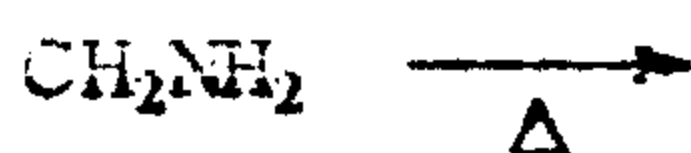
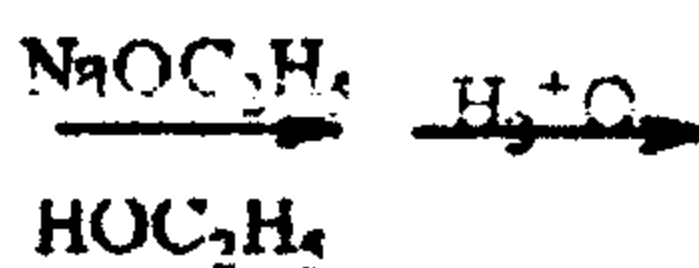
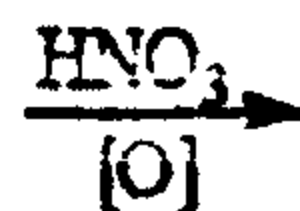
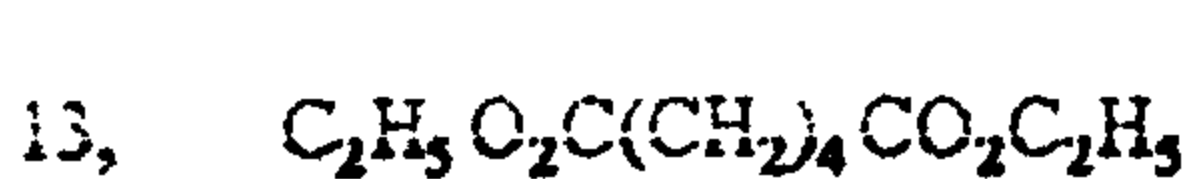
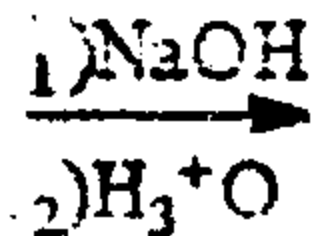
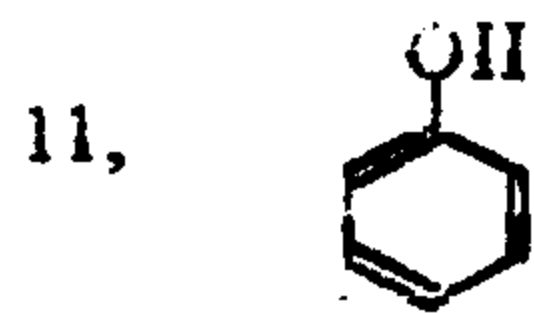
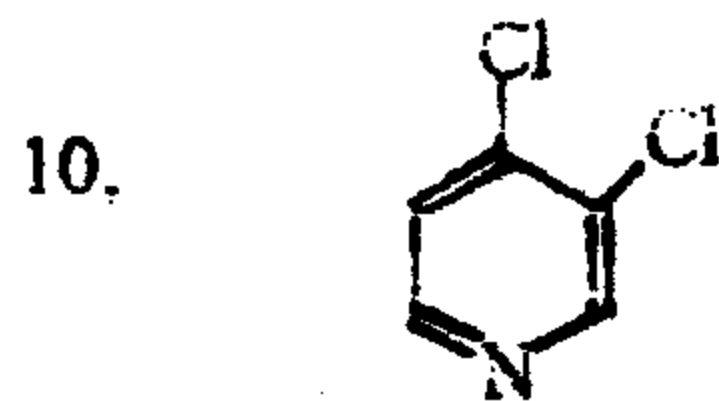
10. 下列一组化合物中, 能拆分为对映体的是 ()



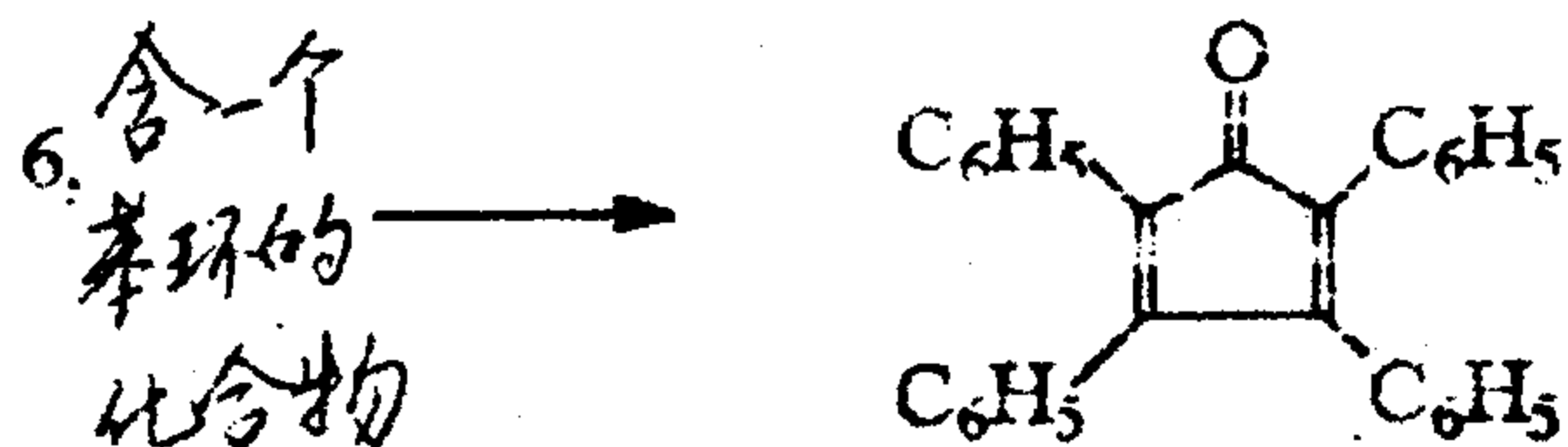
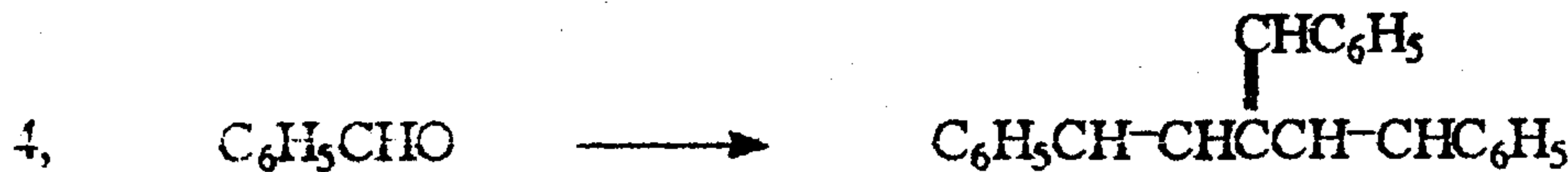
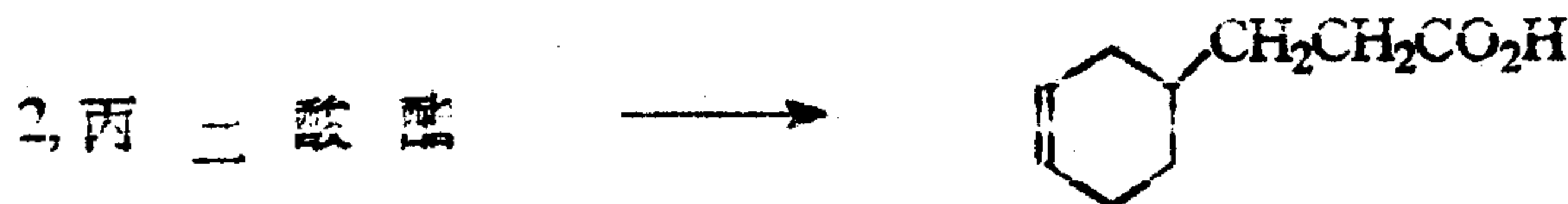
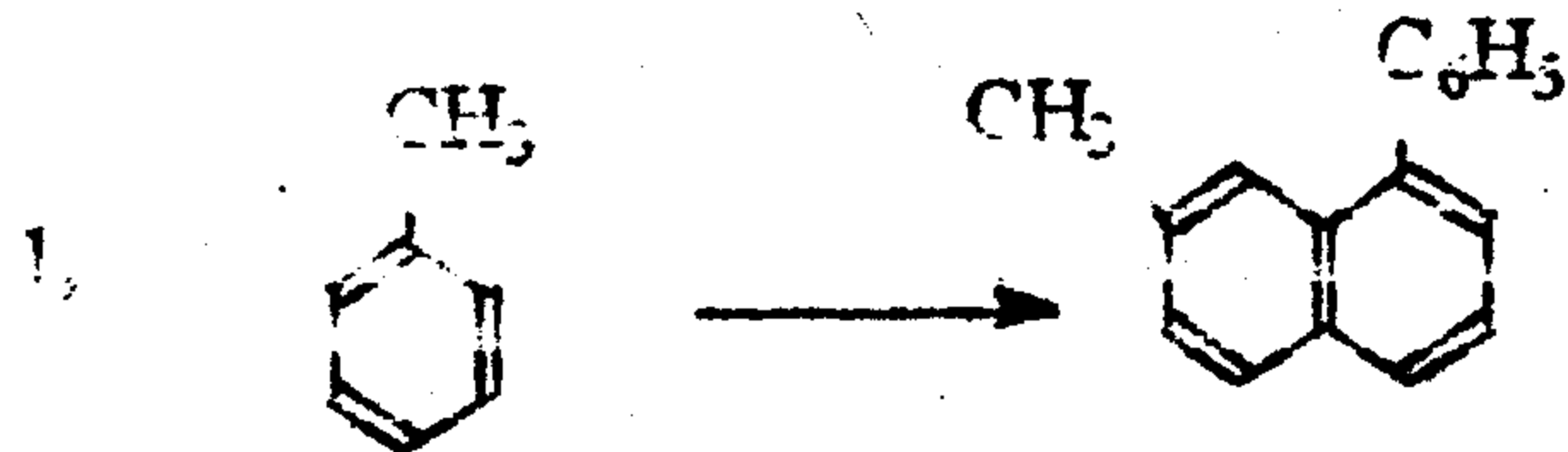
三. 写出下列反应的主要产物, 有立体异构体时, 须表明产物的构型 15X2



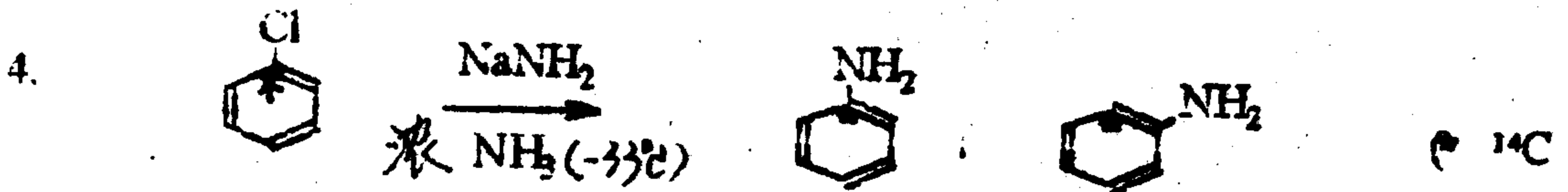
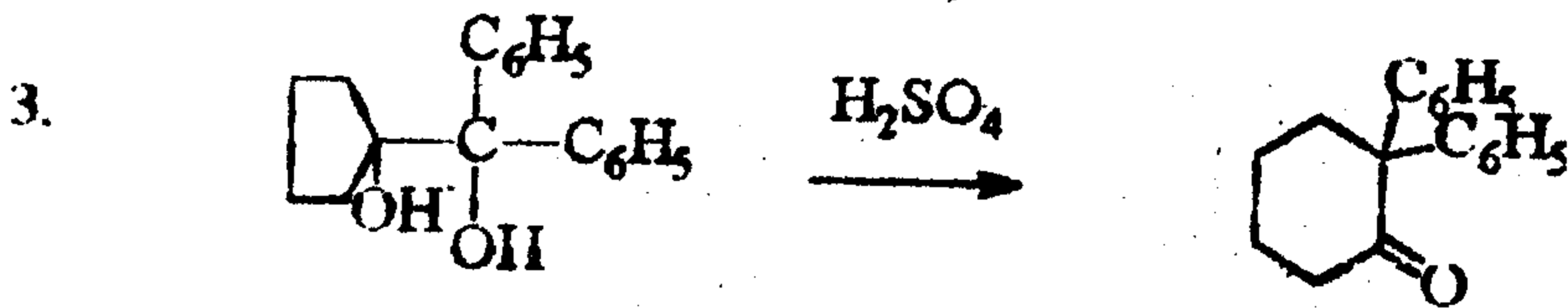
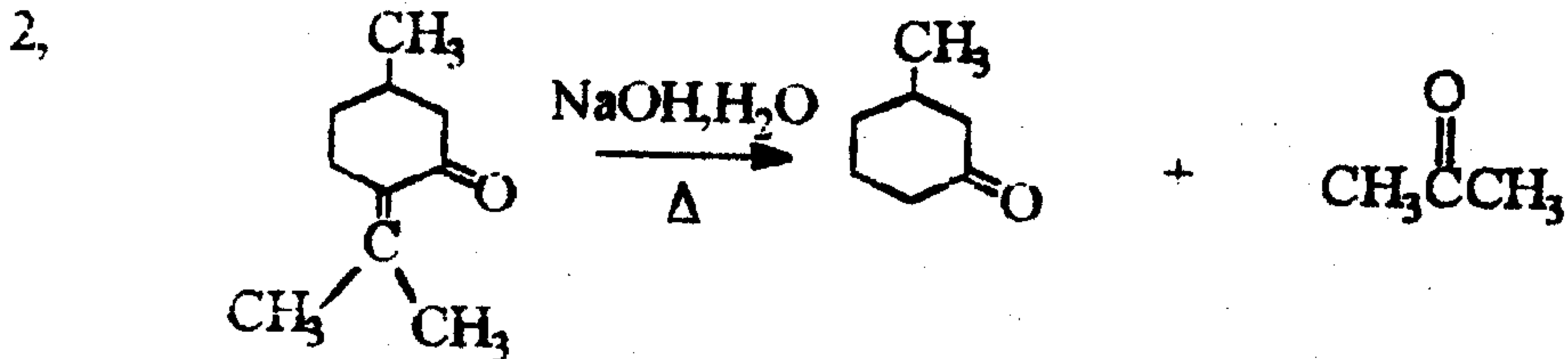
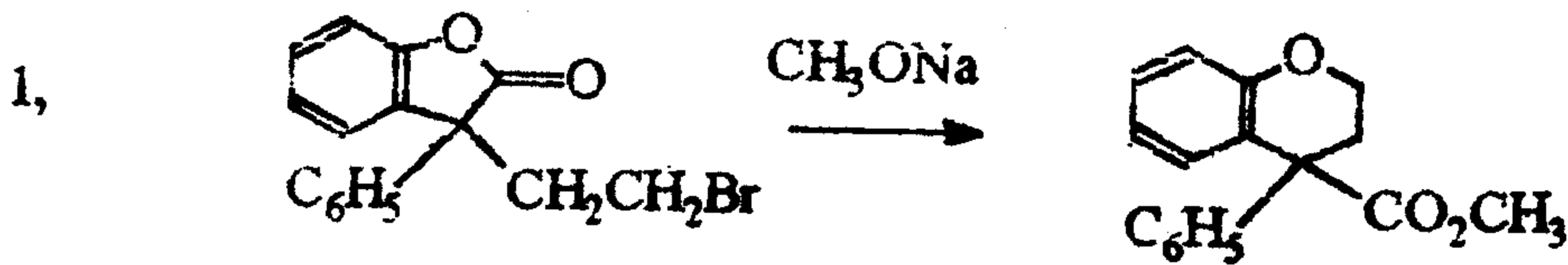




四. 由指定原料及必要的无机, 有机试剂合成下列化合物 (任选5题) 5X5



五、解释下列反应机理(任先3题) 4X3



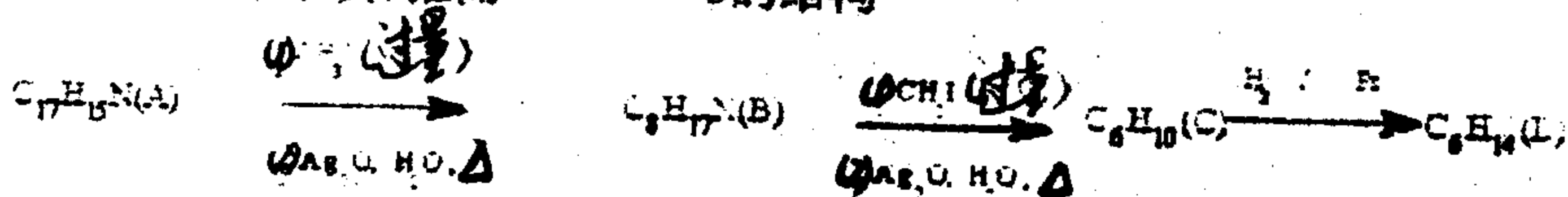
六、测定结构(10; 2; 4; 4)

1. 有一化合物 C_6H_{10} , 它的 1H NMR 只在高场区域出现一个单峰, 写出它的结构式
2. 一化合物A ($C_6H_{12}O_3$), 其 IR 光谱在 $1710cm^{-1}$ 有强吸收, 与碘的 NaOH 溶液作用产生黄色沉淀, 与 Tollen's 试剂作用无银镜产生, 但经稀酸处理后, 与 Tollen's 试剂作用有银镜产生. A 的 1H NMR 数据如下:

δ (PPm) 2.1 (3H, 单峰) 2.6 (2H, 双峰)
3.2 (6H, 单峰) 4.7 (1H, 二重峰)

试推测 A 的结构并对光谱数据简要加以解释.

3. 根据以下事实, 推测 A \longrightarrow D 的结构



D 原 1H NMR 有一组多重峰和一组二重峰, 峰面积之比为 1:6.

七、实验(9)

1. 写出制备乙酰乙酸乙酯的反应式, 并回答:

- (1) 反应的催化剂是什么?
- (2) 反应结束后为什么要加醋酸酸化? 加入过量醋酸有什么不好?
- (3) 蒸馏时加入饱和 NaCl 溶液的目的何在?
- (4) 粗产物用什么干燥剂干燥?
- (5) 粗产物用什么方法提纯?

2. 简要回答有关重结晶的问题:

- (1) 某一有机物进行重结晶时, 最合适的溶剂应具有哪些性质?
- (2) 热溶液进行热过滤时, 采取什么措施减少溶剂的挥发?
- (3) 用混合溶剂进行重结晶时, 产物的洗涤应用什么溶剂?

(物理化学)

计算用常数:

$$R=8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1} \quad F=96500\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$k=1.381\times 10^{-23}\text{J}\cdot\text{K}^{-1} \quad h=6.626\times 10^{-34}\text{J}\cdot\text{s}$$

考生可以带计算器和作图工具.

一. 填空(本题共30分)

1. (2分) 一由极大数目的三维平动子组成的粒子体系, 运动于边长为 a 的立方容器中, 对于该体系 $\beta / 8mca^2 = 0.10\text{K}^{-1}$, 则处于非简并的能级 $\epsilon_1 = 9h^2 / 4md^2$ 和 $\epsilon_2 = 27h^2 / 8md^2$ 上粒子数目的比值 $N_1/N_2 = (\quad)$.

2. (3分) 某单原子理想气体的配分函数 $q = (2\pi mkT/h^2)^{3/2}$ 298K时, 1mol该气体的内能 $U = (\quad) \text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

3. (3分) 液体A与液体B混合形成理想溶液, 在343K时, 1mol A和2 mol B所形成溶液的蒸气压为50.663kPa, 若在溶液中再加入3 mol A, 溶液的蒸气压增加到70.928kPa, 则在343K时, 纯A和纯B的饱和蒸气压 $P_A^* = (\quad) \text{kPa}$, $P_B^* = (\quad) \text{kPa}$.

4. (2分) 质量摩尔浓度为 m 的 Na_2SO_4 水溶液, 其离子平均浓度与 m 的关系为 $m_{\pm} = (\quad)$.

5. (2分) 镉离子含有 Fe^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 的电解质溶液中, 已知 $\phi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0.4402\text{V}$, $\phi_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}} = -2.866\text{V}$, $\phi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0.7628\text{V}$, $\phi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0.337\text{V}$, 当不考虑过电位时, 在惰性电极上金属析出的次序是、

6. (3分) 298K时, 一单一反应物反应的速率常数为 0.2302小时^{-1} , 则该温度下, 反应进行90%所需的时间为()小时.

7. (3分) N_2 在活性炭上的吸附, 在194K, 平衡压力为466.095kPa和273K, 平衡压力为3586.905kPa时测得吸附量均为 $0.895\text{dm}^3 \text{g}^{-1}$ (标准状况下), 则 N_2 在该活性炭上的吸附热 $Q_a = (\quad) \text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

8. (4分) 以 AgNO_3 和稍过量 NaCl 在水溶液中反应制备溶胶, 其胶团结构为(); 该溶胶胶粒带()电荷; 若向该体系中分别加入下述电解质溶液:

(1) Na_2SO_4 ; (2) MgSO_4 ; (3) CaCl_2 , 则其聚沉能力的相对大小为().

9. (3分) 根据酶催化反应的米氏机理方程, 其米氏常数是由酶E和底物S生成ES平衡常数的倒数, 其数值等于酶催化反应速率为最大速率 v_m 一半时()的浓度.

10. (2分) 1000K时 SO_3 的气相分解反应 $2\text{SO}_3 = 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$ 的 $K_p = 1.6412$, 则该反应的 $K_c = (\quad)$ 假设均是理想气体.

11. (3分) 下述三个状态的水:

(1) H_2O (液, 100°C , 101.325kPa)

(2) H_2O (气, 100°C , 101.325kPa)和

(3) H_2O (气, 100°C , 202.650kPa), 化学位分别为 μ_1 , μ_2 和 μ_3 , 三个化学位的相对大小

顺序为()

二. (本题12分) 1mol单原子理想气体经过一个绝热不可逆过程到达终态, 该终态的温度为

273K, 压力为 P^* , 273K时, 该气体的摩尔焓值 $S_m^0 = 188.3\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, 已知该过程的 $\Delta S = 20.92\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, $W = 1255\text{J}$, 求

(1) 始态的 P_1, T_1, V_1

(2) 该过程的 $\Delta U, \Delta H, \Delta G$

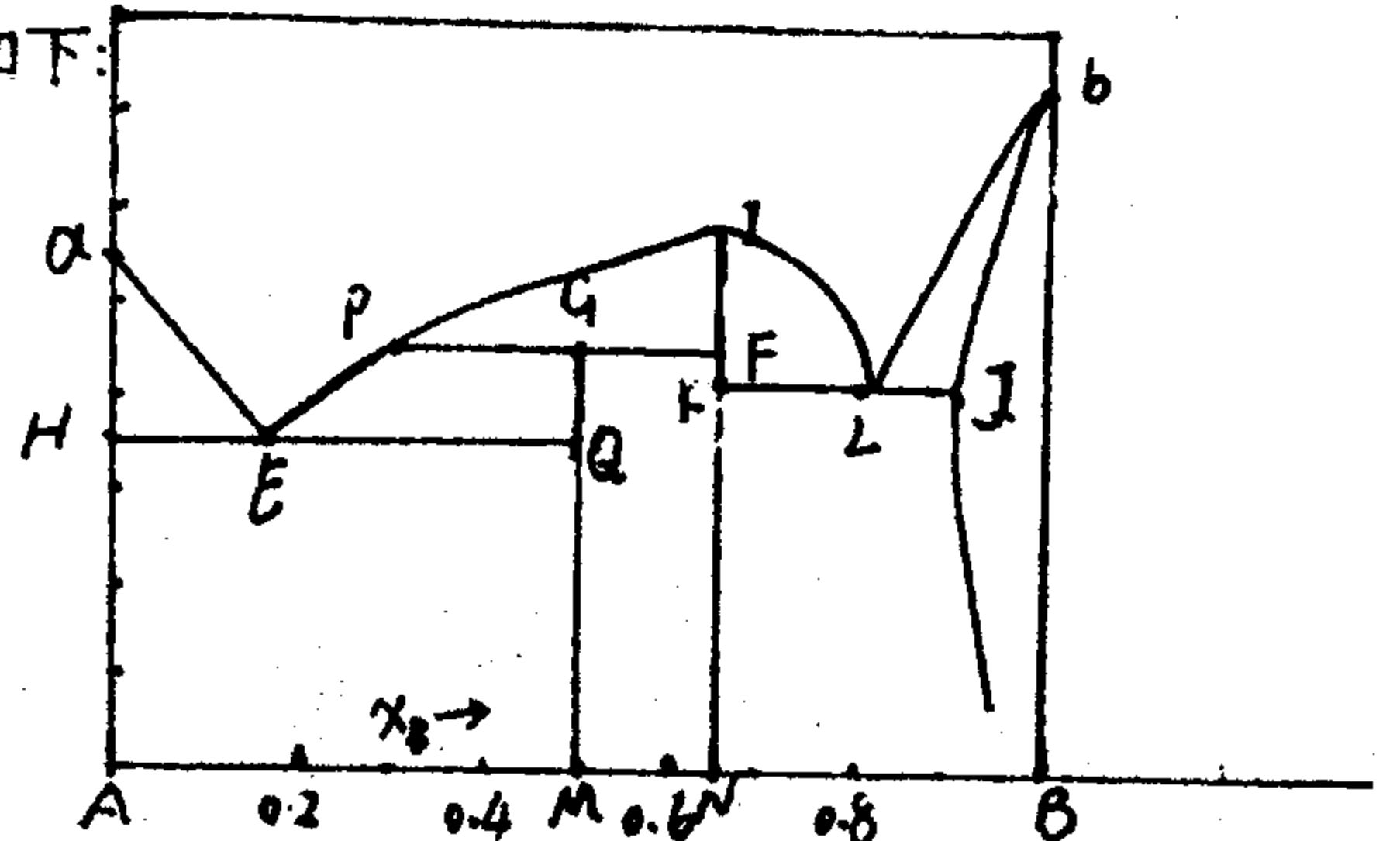
三. (本题8分)

已知 $P: H_2(P) | HNO_3(aq) || Pb(NO_3)_2(aq) | Pb(s)$ 在25℃时, $E_1^{\ominus} = -0.126V$ 和

$Pt | H_2(P) | H_2SO_4(aq) | PbSO_4(s), Pb(s)$ 在25℃时, $E_2^{\ominus} = -0.351V$.

求 $PbSO_4$ 的活度积 $K_{sp}(25^\circ C)$

四. (本题8分), 恒压下A-B二组分凝聚体系相图如下:



其中a与b点分别为A与B的熔点, E, P, M及N点组成分别为 $x_B = 0.15, 0.30, 0.50$ 和 $2/3$.

(1) 请指出下面各线上的相数, 具体的相和自由度

COM:

IPN:

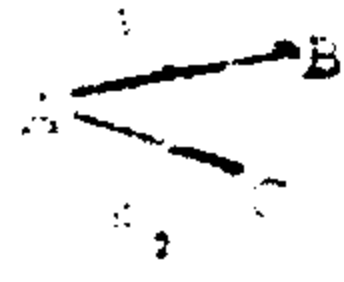
QCF:

KLJ:

(2) 现有一含B为0.4 (摩尔分数) 的A-B熔化物, 问冷却时, 首先析出何种物质, 当冷却至QCF线时, 体系有何变化发生?

(3) 若将由1mol B和9mol A组成的熔化物冷却, 问首先析出什么物质, 析出这种物质的最大量为多少摩尔?

五. (本题7分)



基元反应

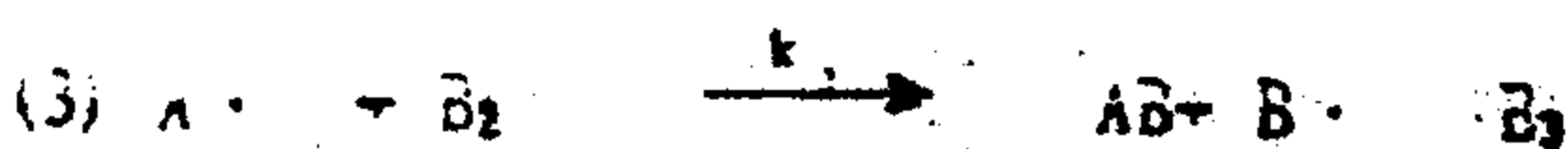
1. 推导总反应动力学方程的积分式.

2. 提出由实验数据确定 k_1 和 k_2 的方法

六. (7分)

实验测得反应 $A + B_2 = 2AB$ 的速率方程为 $r = k[A_2][B_2]^{1/2}$

反应机理为:



请导出机理方程, 并确定总反应表现活化能与各基元反应活化能之关系.

七. 回答与填空 (本题10分)

1. 函数 $\psi = C_1 \psi_{210} + C_2 \psi_{211} + C_3 \psi_{21-1}$ 所描述的是否氢原子中的一个状态 (已知 $\psi_{210}, \psi_{211}, \psi_{21-1}$ 为氢原子的状态)? 若是能量平均值是多少? 若不是, 为什么?

6. 八面体晶体的分裂能为 Δ_o , 成对能为 P , d^6 离子的高自旋和低自旋基态时的晶体场稳定化能分别是_____和_____。

7. 对于反应 $N_2(g) + 3H_2(g) = 2NH_3(g)$, $\Delta H_{(298.15K)} = -92.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 若升高温度, 则下述物理量的变化是(升高, 降低, 基本不变)

ΔH _____, ΔS _____, ΔG _____, K _____, $v_{正}$ _____, $v_{逆}$ _____。

8. F^- 与 K^+ 的离子半径相近, 但前者水合能大得多, 其原因归结为是由于前者_____。

9. BeH_2 是白色不挥发固体, 与水在 323K 仅能缓慢地和不完全水解, 而同族元素的其它氢化物则强烈水解, 其原因是_____。

10. Ga, In, Tl 的三价卤化物共 12 个, 如果还有一个未能制备出, 应该是_____; 这是因为_____。

二、选择(前三题为单项, 后二题为多项)(6分)

11. 已知反应 $NO(g) + CO(g) = 1/2 N_2(g) + CO_2(g)$ 的 ΔH 为 $-373.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 要有利于取得有毒气体 NO 和 CO 最大转化率, 可采取的措施是_____。

- a. 低温低压 b. 高温高压
c. 低温高压 d. 高温低压

12. 有一个原电池由两个氢电极组成, 其中一个为标准氢电极, 为了得到最大的电动势, 另一个电极浸入的酸性溶液(设 $P_{H_2} = 101.325 \text{ kPa}$) 应是_____。

- a. $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HCl}$ b. $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HAC} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaAc}$
c. $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HAC}$ d. $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_3\text{PO}_4$

13. 下列各晶体熔化时, 只要克服色散力的是_____。

- a. CO b. CH_3COOH c. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$
d. SiO_2 e. CHCl_3 f. CS_2

14. 下列化合物中含有氢键的是_____。

- a. HCl b. HF c. CH_4 d. F_2CH e. SO_2

15. 能与碳酸铵生成沉淀, 而此沉淀又能溶于碳酸铵溶液的是_____。

- a. AgNO_3 b. AlCl_3 c. BeSO_4 d. CaCl_2 e. $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$

三、比较下列按序成对物质指定性质的高低, 大小, 强弱(加 >, =, <, 号)

16. 原子半径 K O F , 17. 第一电离势 K Ca Mg , 18. 第一电子亲和势 O Cl Br

19. 键长 HF H_2 HCl , 20. 键能 H-H C-C F-F , 21. 键角 $\angle \text{HNH}_{(aq)}$ $\angle \text{HPH}_{(aq)}$ $\angle \text{FPF}_{(aq)}$

22. 键级 CO NO^+ HF , 23. 热稳定性 NiCl_2 PbCl_2 NH_4Br

24. 酸性 HClO_4 HMnO_4 H_2CrO_4 , 25. 氧化性 H_3PO_4 H_3AsO_4 H_3SbO_4

26. 水解程度 $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3$ $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, 27. 配合物稳定性 SiF_6^{2-} SiCl_6^{2-} SnCl_6^{2-}

四、回答问题(任选三题)(8分)

28. 两种配合物 X 和 Y 具有相同分子式 $[\text{MA}_2\text{B}_2]$ 当其中一个 A 基团被另一个 B 基团取代时 $[\text{MA}_2\text{B}_3] + \text{B} \rightarrow \text{MA}_2\text{B}_4 - \text{A}$, 化合物 X 生成两种产物(顺式与反式), 然而化合物 Y 只生成一种产物(顺式), 画出 X, Y 的结构式

29. 下列反应可看作是一路易斯酸碱反应 $\text{SO}_3^{2-} + \text{S} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

指出何者是酸, 何者是碱, 并简要说明之

30. 实验测得全石墨、石墨、苯、乙炔分子中 C-C 键的键长依次为 154, 142, 140, 134 pm, 请对上述系列中键长依次递减的现象作出合理解释。

31. 若不考虑 p 轨道, 某价电子层在 X-Y 平面上能形成 σ 键的原子轨道是哪些, 当在该平面上分别形成 2, 3, 4 个 σ 键时, 它们分别用哪些原子轨道来进行等性杂化的。

五、完成并配平下列反应方程式(15分)

32. 高锰酸钾在强碱性介质中与亚硫酸钠反应

33. 硫代硫酸钠溶液与碘的反应.

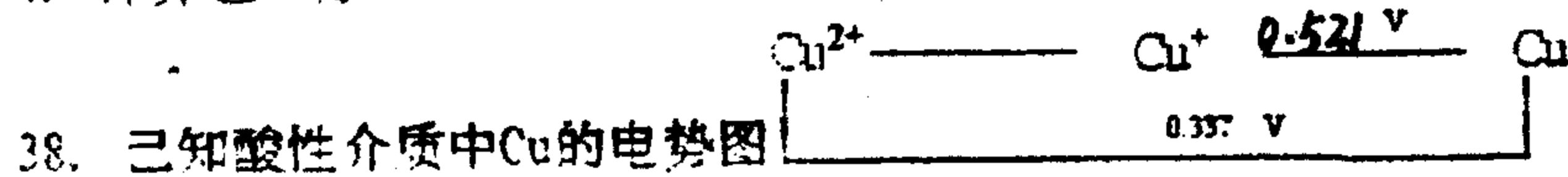
34. SCl_2 水解反应.

35. $AgNO_3$ 的热分解反应.

36. $FeTiO_3 + H_2SO_4$

37. 某红色粉末状固体A, 放入稀硝酸中加热, 可以看到在无色溶液B中产生一种棕黑色沉淀C, 取出B 通入硫化氢气体, 有黑色沉淀D 析出, 用水洗净D后放入过氧化氢溶液中搅拌, D 逐渐转变为白色沉淀E, E可溶于过量氢氧化钠溶液而成为无色溶液, 在其中通入氯气有棕黑色沉淀生成; 这种沉淀与上述沉淀C具有相同性质, 与浓盐酸作用会产生黄绿色气体, 在稀硝酸中与硫酸锰溶液作用会生成成紫红色溶液, 写出A、B、C、D、E化学式及所有方程式(可不配平).

六. 计算题(9分)



38. 已知酸性介质中Cu的电势图

a. Cu^+ 是否能稳定存在, 若不稳定, 写出所发生的反应并计算反应的平衡常数

b. 已知 $K_{sp(Cu(OH)_2)} = 7.2 \times 10^{-20}$, $K_{sp(Cu_2(OH)_2CO_3)} = 7.2 \times 10^{-12}$, 求 $\alpha_{Cu(OH)_2} / \alpha_{Cu(NH_3)_2}$.

39. 往10.0毫升 $0.0015 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $MnSO_4$ 溶液中先加入0.495克 $(NH_4)_2SO_4$ 固体, 然后再加入5.0毫升 $0.15 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的氨的水溶液, 问能否生成 $Mn(OH)_2$ 沉淀?

($K_{sp(Mn(OH)_2)} = 1.9 \times 10^{-13}$, $K_{a(NH_3)} = 5.65 \times 10^{-10}$, $M_{(NH_4)_2SO_4} = 32$)

七. 解答下列各题(共30分)

40. 填充

(1) 在 $HB-B^-$ 缓冲体系中 $C = [HB] + [B^-]$, 当 $[HB] : [B^-] = 1 : 1$ 时, 则其缓冲容量 β 为.....

(2) 在络合滴定中, 如果允许误差 $T_E = 0.1\%$, 通常将.....作为判断能否准确进行滴定的界限.

(3) 克式量电位是在特定条件下, 氧化态和还原态的克式量浓度比为1时的实际电位. 在离子强度和.....等条件不变的情况下为.....常数, 分析化学中引入克式量电位之后, 处理实际问题就比较简单, 也比较.....

(4) 吸光光度分析中比较适应的吸光度范围是.....当吸光度为.....时, 浓度测量的相对标准偏差最小.

(5) 影响沉淀溶解度的因素很多, 如.....等, 温度、介质、晶体结构与颗粒大小也对溶解度有影响.

41. 分析铜矿试样0.2000g, 用去 $K_2Cr_2O_7$ 溶液20.00mL. 1mL $K_2Cr_2O_7$ 相当于0.004175g $K_2Cr_2O_7$; 计算试样中含铜百分率, 以 Cu_2O 表示. (已知 $K_2Cr_2O_7$ 式量167.01, M_{Cu} 为63.55).

42. 用吸光光度法测定铁, 以 Fe^{3+} 的摩尔浓度为横坐标, 吸光度为纵坐标, 测得工作曲线的斜率为 2.2×10^4 . 已知 $b = 2 \text{ cm}$, Fe 的原子量为55.85, 计算条件摩尔吸光系数 (ϵ) 和桑德尔灵敏度.

43. 在 $pH = 10.0$ 的氨性溶液中, 以铬黑T (EBT) 为指示剂用 $0.020 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ EDTA 滴定 $0.020 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ Mg^{2+} 溶液, 终点误差多少? 已知 $\log K_{Mg-EBT} = 7.0$, $\log K_{MgY} = 8.7$, $pH = 10.0$ 时, $\log \alpha_{Mg} = 0.45$, $\log \alpha_{Y} = 1.6$.