

西南大学

2008 年攻读 博 士学位研究生入学考试试题

学科、专业:

研究方向:

试题名称: 化学

试题编号: 623

(答题一律做在答题纸上, 并注明题目序号, 否则答题无效)

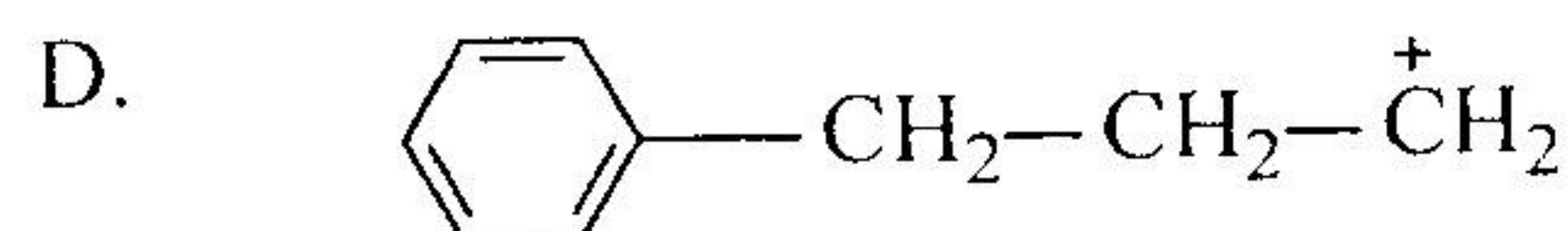
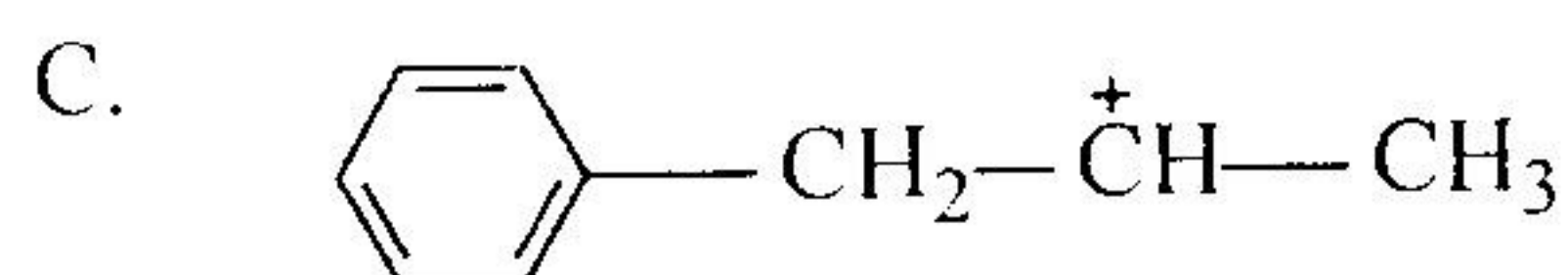
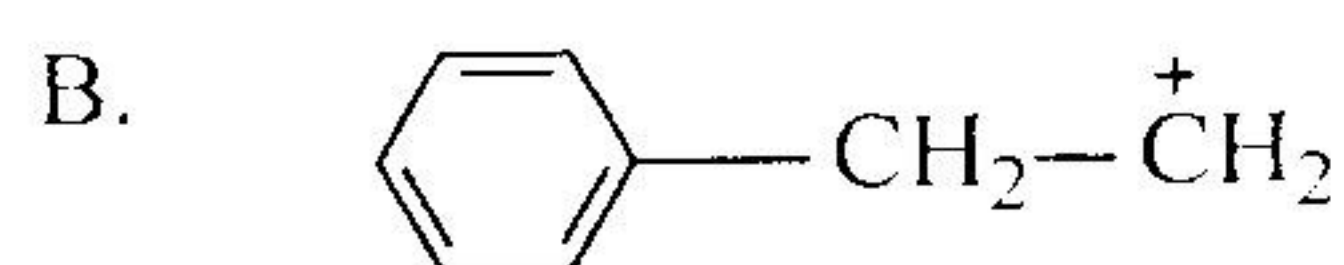
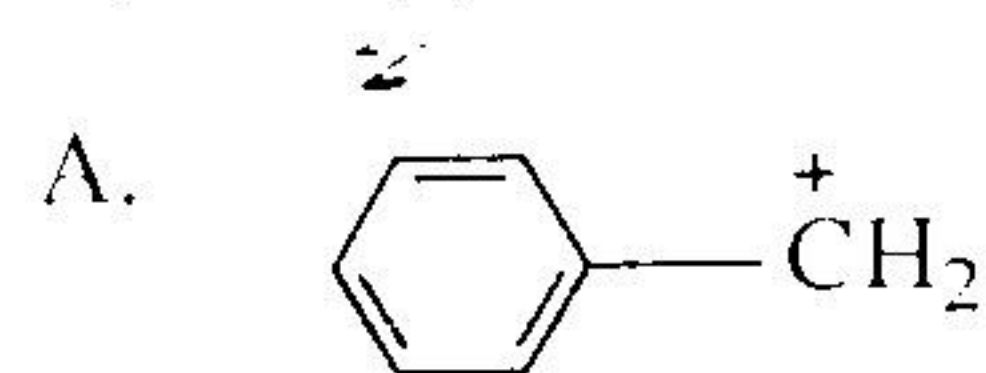
有机化学部分

一、单项选择题 (15 小题, 每小题 2 分, 共 30 分)

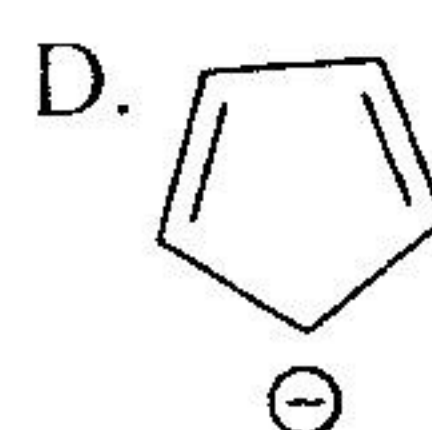
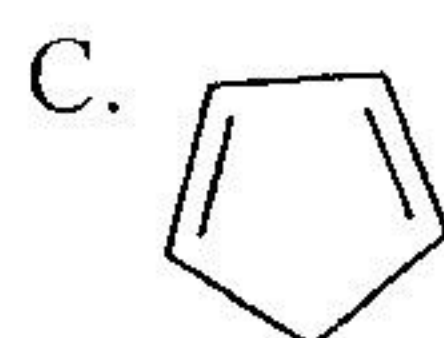
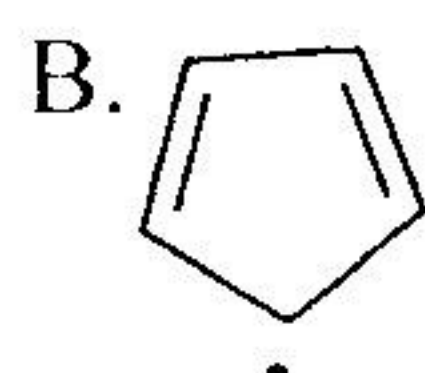
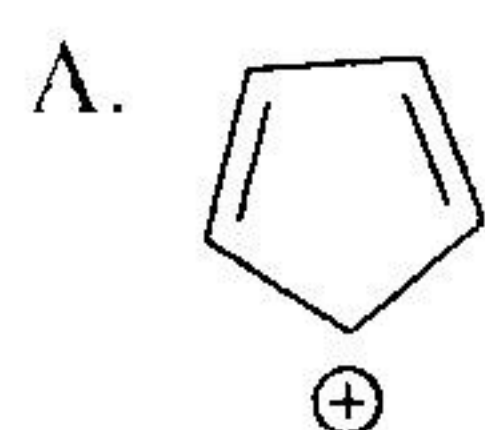
1、下列化合物中, 进行硝化反应活性最弱的是 ()。

- A. 甲苯 B. 硝基苯 C. 苯 D. 对二甲苯

2、下列正碳离子最稳定的是 ()。



3、根据休克尔 (Hückel) 规则判断, 下列哪个结构具有芳香性 ()。



4、能鉴别伯、仲、叔胺的是 ()。

- A. 兴斯堡 (Hinsberg) 反应
B. AgNO_3 /乙醇试剂

- C. 卢卡斯 (H. J. Lucas) 试剂
D. Br_2/CCl_4 试剂

5、下列化合物在 $\text{pH}=5.0$ 的溶液中以负离子形式存在的是 ()。

- A. 丙氨酸 ($\text{pI}=6.02$)
B. 组氨酸 ($\text{pI}=7.59$)

- C. 苏氨酸 ($\text{pI}=6.18$)
D. 谷氨酸 ($\text{pI}=3.22$)

6、按照马氏规则, 2, 3-二甲基-1-丁烯与 HBr 的主要加成产物为 ()。

- A. 2, 3-二甲基-1-溴丁烷
B. 2, 3-二甲基-2-溴丁烷

- C. 2, 3-二甲基-3-溴丁烷
D. 2, 3-二甲基-3-溴-1-丁烯

7、某化合物手性碳构型依次为 RSSR, 则其对映体手性碳原子构型依次应为 ()。

- A. SRRS B. SSSR C. RRSS D. SSRR

8、下列糖类化合物没有还原性的是 ()。

- A. 葡萄糖 B. 纤维二糖 C. 乳糖 D. 蔗糖

9、卤代烃与 NH_3 反应生成胺，其反应历程属于 ()。

- A. 亲电加成 B. 亲核加成 C. 亲电取代 D. 亲核取代

10、2-丁醇进行分子内脱水时，通常情况下此消除反应的取向应遵循 ()。

- A. 马氏规则 B. 次序规则 C. 扎依采夫规则 D. 休克儿规则

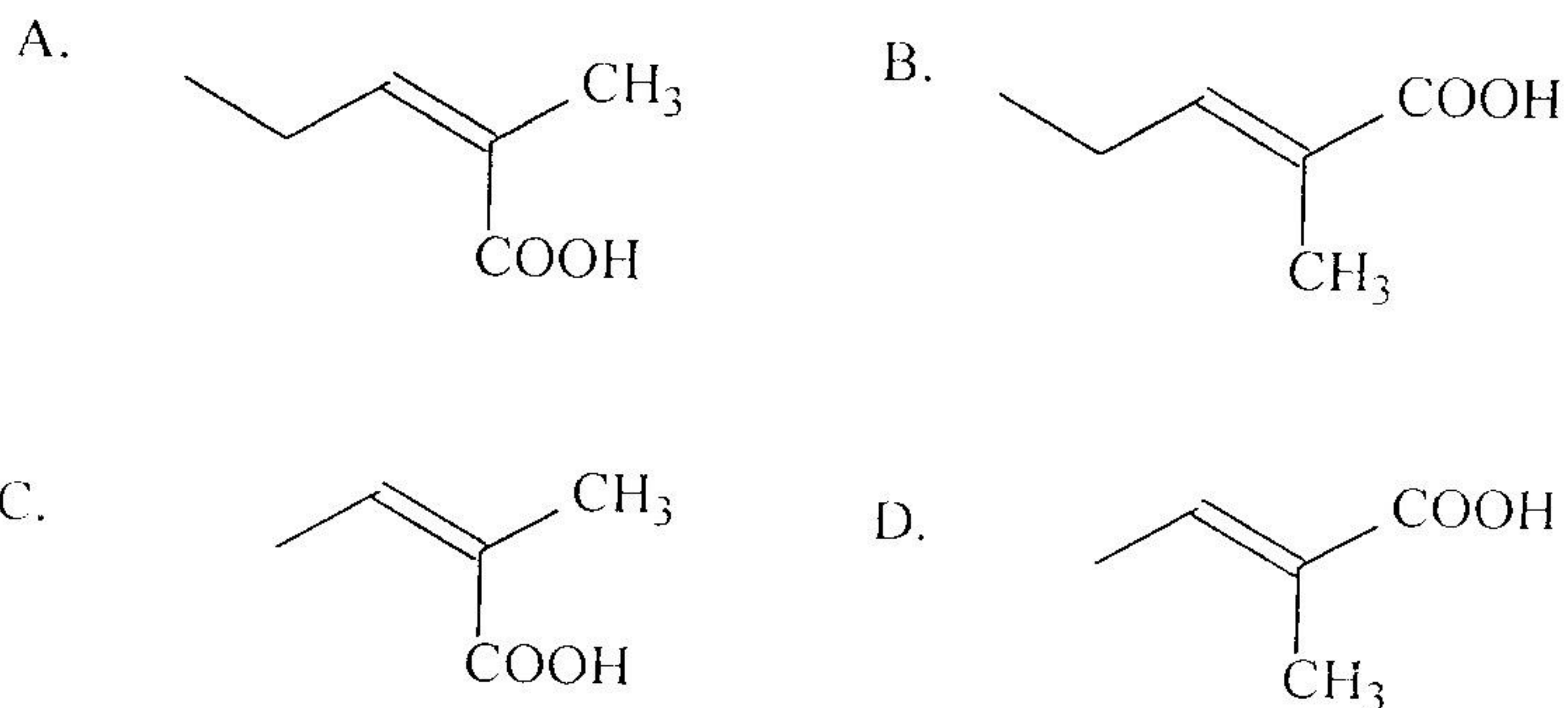
11、制备格氏试剂时必须避免接触的物质是 ()。

- A. 苯 B. 无水乙醚 C. 己烷 D. 乙酸乙酯

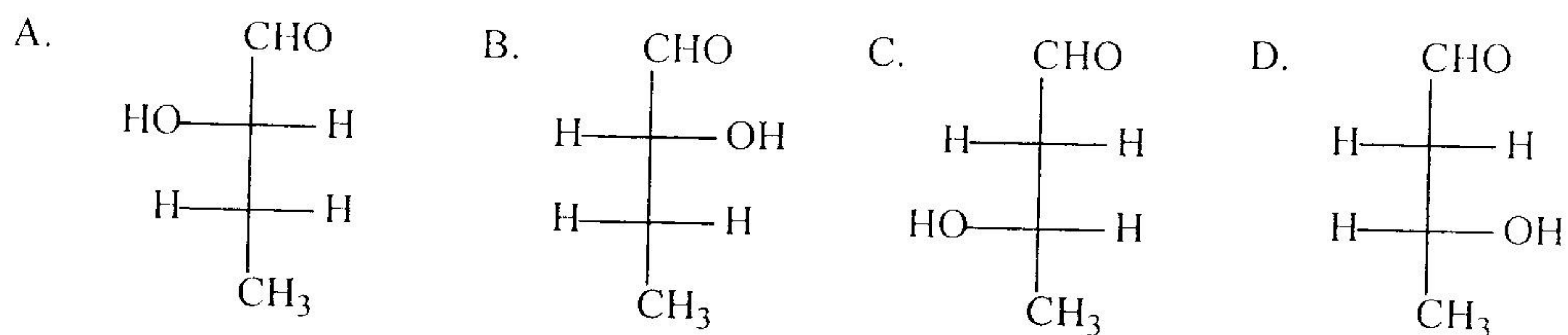
12、若要制备伯醇，格氏试剂应与下列那种物质反应 ()。

- A. CH_3CHO B. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ C. HCHO D. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$

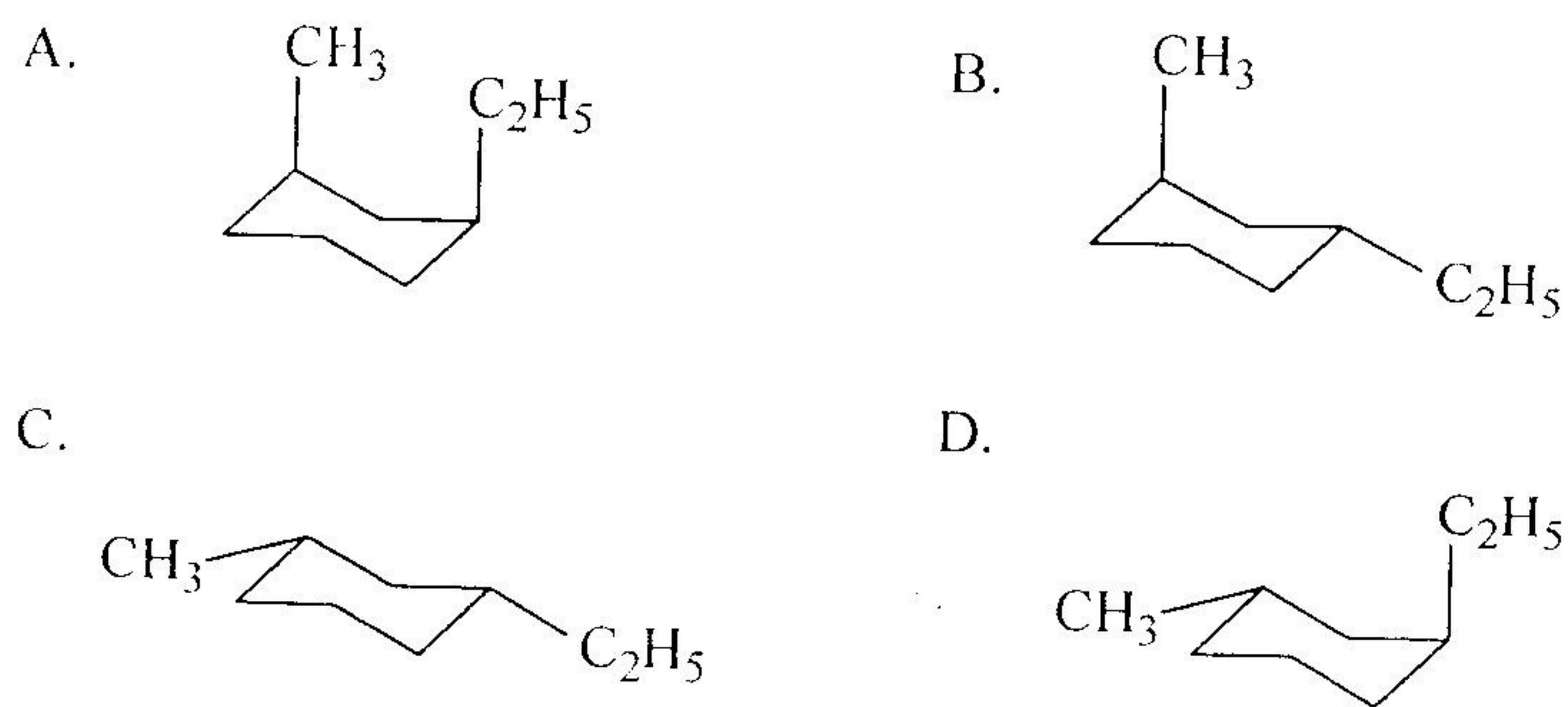
13、Z-2-甲基-2-戊烯酸的结构式为 ()。



14、R-2-羟基-丁醛的结构式为 ()。

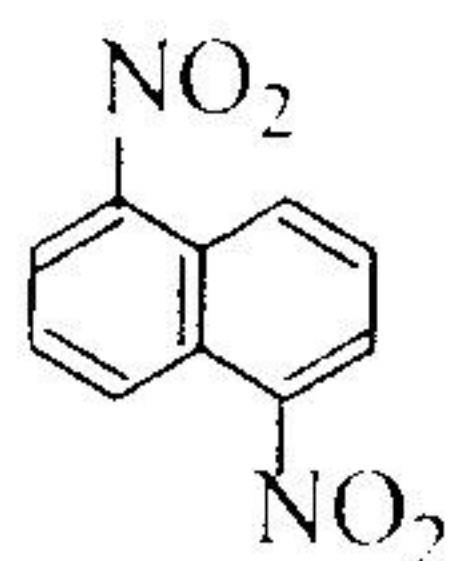


15、反-1-甲基-3-乙基环己烷的优势构象为 ()。



二、填空题 (17 小题, 每小题 1 分, 共 17 分):

- 1、甲烷分子中, 碳原子的 sp^3 杂化轨道间的夹角为_____。
- 2、丁烷分子结构中, 最稳定的构象为_____。
- 3、强酸及汞盐的催化下, 1-丁炔与水的加成反应主要产物为_____ (写出产物名称)。
- 4、过氧化物作用下, 2-甲基-2-丁烯与溴化氢反应主要产物为_____ (写出产物名称)。
- 5、在碱催化下, 乙醛可以发生自身加成作用, 其主要产物为_____ (写出产物名称)。
- 6、戊二酸加热到熔点以上时, 形成的主要产物为_____ (写出产物名称)。
- 7、乙醇和甲醚是同分异构体, 它们属于_____异构。
- 8、苯环上有三个相同取代基时, 其异构体数为_____。
- 9、乙酰乙酸乙酯可以与 $FeCl_3$ 显色, 说明其中有_____异构体存在。
- 10、分子中含 n 个不相同的手性碳原子, 组成的外消旋体有_____对。
- 11、 α -呋喃甲醛的结构式为_____。
- 12、 β -D-(+)-吡喃葡萄糖的结构式为_____。
- 13、



的名称为_____。

- 14、 Cl_3CCHO 的名称为_____。

15、



的名称为_____。

- 16、2-丁酮和 3-戊酮可以用_____试剂鉴别。
- 17、1-丁炔与 2-丁炔可以用_____试剂鉴别。

三、鉴别、合成、结构推导题 (4 小题, 每小题 7 分, 共 28 分):

- 1、用具有明显现象的化学方法鉴别: 环己烷、环己烯、1-己炔、环己酮。
- 2、由乙烯合成 2-丁醇 (无机试剂任选)。
- 3、推测化合物结构 (一): 化合物 A 的分子式为 $C_7H_{16}O$, 氧化后的产物能与苯肼作用生成苯腙, A 用浓硫酸加热分子内脱水得 B, B 经 $KMnO_4$ 氧化后得正丁酸和 C, C 能发生碘仿反应。写出 A、B、C 的结构式。
- 4、推测化合物结构 (二): 化合物 A 分子式为 $C_8H_8O_2$, 能溶于氢氧化钠溶液, 能使溴的四氯化碳溶液褪色, 用酸性高锰酸钾氧化 A 得到苯甲酸、二氧化碳和水。推测化合物 A 的构造式。

普通化学部分

一、单项选择题 (每题 2 分 共 30 分)

1. 下列为数据中为三位有效数字的是: ()
A. 0.002 B. 0.0957 C. $pH=8.16$ D. 0.45
2. 浓度均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的下列电解质溶液中, 对负溶胶聚沉值最小的是: ()
A. AlCl_3 B. Na_2SO_4 C. NaCl D. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$
3. 相同温度下, 下列四种物质的水溶液, 蒸气压最小的是: ()
A. $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CuCl}_2$ 溶液 B. $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KCl}$ 溶液
C. $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 溶液 D. $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ AlCl}_3$ 溶液
4. 下列元素中, 第一电离能最大的是: ()
A. Na B. Mg C. Al D. Ca
5. 铍原子 1s 轨道能级 $E_{1s, \text{Be}}$ 与氢原子 1s 轨道能级 $E_{1s, \text{H}}$ 的相对高低为: ()
A. $E_{1s, \text{Be}} < E_{1s, \text{H}}$ B. $E_{1s, \text{Be}} > E_{1s, \text{H}}$ C. $E_{1s, \text{Be}} = E_{1s, \text{H}}$ D. 无法比较
6. H_2S 与 CO_2 分子间存在的作用力有: ()
A. 色散力 B. 色散力、诱导力 C. 色散力、取向力 D. 色散力、诱导力、取向力
7. 下列用量子数描述的、可以容纳电子数最多的电子亚层是: ()
A. $n=2, l=1$ B. $n=3, l=2$ C. $n=4, l=3$ D. $n=5, l=0$
8. 已知 $\text{O}_3(\text{g})$ 的标准摩尔生成焓是 $142 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 标准状态下, 反应 $2\text{O}_3(\text{g}) = 3\text{O}_2(\text{g})$ 的焓变 $\Delta_r H_m^\theta$ 是: () $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
A. -213 B. 284 C. -284 D. 213
9. 下列叙述中, 正确的是: ()
A. 偶极矩不为零的分子可能是非极性分子
B. 偶极矩为零的分子不一定是非极性分子
C. 在非极性分子中没有极性键 D. 在非极性分子中可能有极性键
10. $\text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g}) = \text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$, $\Delta_r H_m^\theta < 0$, 反应进行的条件是: ()
A. 高温下能自发进行 B. 低温下能自发进行
C. 任何温度下能自发进行 D. 任何温度下均不能自发进行
11. 某化学反应的速率常数 $k = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 该反应的反应级数为: ()
A. 0 B. 1 C. 2 D. 3
12. 若 Na_2CO_3 溶液的浓度为 c , K_{a1}^θ 、 K_{a2}^θ 分别为 H_2CO_3 的一级和二级解离常数, K_w^θ 为水的离子积, 则该溶液的 $c(\text{H}^+)/c^\theta$ 为: ()
A. $\sqrt{\frac{K_w^\theta}{K_{a1}^\theta}} c/c^\theta$ B. $\sqrt{\frac{K_w^\theta}{K_{a2}^\theta}} c/c^\theta$ C. $\sqrt{\frac{K_w^\theta K_{a2}^\theta}{c/c^\theta}}$ D. $\sqrt{\frac{K_w^\theta K_{a1}^\theta}{c/c^\theta}}$
13. 下列说法何种不正确? ()
A. 配合物中心原子可以是中性原子或带正电荷的离子
B. 螯合物以六员环、五员环较稳定
C. 配位数就是配位体的个数
D. 乙二胺合铜(II)离子比四氨合铜(II)离子稳定

14. 配离子 $[Cr(en)_2(NH_3)_2]^{3+}$ 的中心离子的氧化数和配位数分别是: ()

- A. +1 和 6 B. +3 和 4 C. +1 和 4 D. +3 和 6

15. 已知 $\varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\ominus} = 0.77$ 伏, $\varphi_{Cu^{+}/Cu}^{\ominus} = 0.52$ 伏, 在标态下反应 $Fe^{3+} + Cu = Fe^{2+} + Cu^{+}$: ()

- A. 能自发进行 B. 不能自发进行 C. 速度较小 D. 处于平衡状态

二、填空题 (每题 2 分, 共 16 分)

1. 将 $10ml$ $0.02mol \cdot L^{-1}$ $AgNO_3$ 溶液和 $100ml$ $0.001mol \cdot L^{-1}$ KCl 溶液混合, 以制备 $AgCl$ 溶胶, 所得溶胶的胶团结构式为_____。

2. 已知纯苯的凝固点 $T_f^{\ominus} = 278.65K$, $K_{f,苯} = 5.12K \cdot kg \cdot mol^{-1}$, 将 $0.320g$ 某未知物溶于 $80g$ 苯中, 所得溶液的凝固点 T_f 是 $278.49K$, 则该未知物的分子量为_____。

3. 某元素处于第四周期第 VIB 族, 该元素原子 +1 价离子的电子排布式为_____。

4. 配合物 $[CrCl(NH_3)(en)_2]SO_4$ 的命名是_____。

5. $\varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\ominus} = 0.77V$, $\varphi_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}}^{\ominus} = 1.33V$, 这两个电对所组成自发放电的原电池的符号为_____。

6. 人体内某一酶催化反应的活化能是 $50.0kJ \cdot mol^{-1}$, 则发烧 $40^{\circ}C$ 的病人与正常人 ($37^{\circ}C$) 相比, 其反应速率是正常人的_____倍。

7. 已知 $K_{sp,Ag_2CrO_4}^{\ominus} = 2.0 \times 10^{-12}$, $K_{sp,AgCl}^{\ominus} = 1.8 \times 10^{-10}$, Ag_2CrO_4 沉淀转化为 $AgCl$ 沉淀的标准平衡常数 $K^{\ominus} =$ _____。

8. 第一系列过渡元素 M^{2+} 最外层电子数为 16, 该离子 M^{2+} 与 CN^{-} 作用形成 $[M(CN)_4]^{2-}$ 配离子, 该配离子中 M^{2+} 所采用的杂化轨道类型是_____, 其几何构型是_____。

三、分析、计算题 (共 29 分)

1. 请用杂化轨道理论分析说明一个 H_2O 分子共能形成多少个氢键。(5 分)

2. 静脉注射液必须与血液有相同的渗透压, 根据正常输液盐水中的 $NaCl$ ($M=58.5$) 含量为 $900mg/100mL$ (盐水), 计算: (6 分)

(1) 盐水中 $NaCl$ 的物质的量浓度;

(2) 在人体温度下 ($310.15K$), 盐水的渗透压;

(3) 要配制具有相同渗透压的葡萄糖 ($C_6H_{12}O_6$) 溶液 $1000ml$, 需要多少克葡萄糖。

3. 已知 $\Delta_f H_m^{\ominus}(CCl_4, g) = -103kJ \cdot mol^{-1}$, $S_m^{\ominus}(CCl_4, g, 298.15K) = 310J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$, $\Delta_f H_m^{\ominus}(CCl_4, l, 298.15K) = -140kJ \cdot mol^{-1}$, $S_m^{\ominus}(CCl_4, l, 298.15K) = 214J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$, 计算 CCl_4 (l) 在 $50kPa$ 压力下的沸点。(6 分)

4. 已知 $K_{sp}^{\ominus}(Mg(OH)_2) = 1.2 \times 10^{-11}$, $K_b^{\ominus}(NH_3 \cdot H_2O) = 1.8 \times 10^{-5}$ 。在氨水浓度为 $0.10 mol \cdot L^{-1}$ 、 $(NH_4)_2SO_4$ 浓度为 $0.020 mol \cdot L^{-1}$ 的溶液中加入等体积的 $0.50 mol \cdot L^{-1}$ $MgCl_2$ 溶液, 计算说明有无 $Mg(OH)_2$ 沉淀生成? (6 分)

5. 已知: $2Hg^{2+} + 2e = Hg_2^{2+}$, $\varphi^{\ominus} = 0.905V$; $Hg_2Cl_2 + 2e = 2Hg + 2Cl^{-}$, $\varphi^{\ominus} = 0.2829V$, $K_{sp}^{\ominus}(Hg_2Cl_2) = 4.0 \times 10^{-18}$; $Hg(CN)_4^{2-} + 2e = Hg + 4CN^{-}$, $\varphi^{\ominus} = -0.370V$ 。(6 分)

求: (1) $25^{\circ}C$ 时, $K_{f, Hg(CN)_4^{2-}}^{\ominus}$;

(2) $25^{\circ}C$ 时, $Hg^{2+} + Hg = Hg_2^{2+}$ 的平衡常数 K^{\ominus} 。