

中山大学

2019 年攻读硕士学位研究生入学考试试题

科目代码: 857

科目名称: 化学 (B)

考试时间: 2018 年 12 月 23 日 下午

考生须知
全部答案一律写在答题纸
上, 答在试题纸上的不计分! 答
题要写清题号, 不必抄题。

第一部分: 分析化学 (含仪器分析) (共 75 分)

一、选择题 (共 30 分, 每题 1 分)

1. 以下物质必须采用间接法配制标准溶液的是 ()。
A. $K_2Cr_2O_7$ B. $Na_2S_2O_3$ C. Zn D. $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$
2. 下列算式的结果应以几位有效数字报出 ()。

$$\frac{0.1010 \times (25.00 - 20.80)}{1.000}$$

- A. 五位 B. 四位 C. 三位 D. 二位
3. 常温下, 将 $pH = a$ 的 NaOH 与 $pH = b$ 的某一元弱酸等体积混合, 二者恰好完全反应, 则常温下该一元弱酸的电离平衡常数约为 ()。
A. 10^{a-b-14} B. $10^{a-2b+14}$ C. 10^{a-2b} D. $10^{14-a-2b}$
 4. 已知 Na_2O_2 和 H_2O 反应时放热, 在碱性介质中 H_2O_2 会发生自氧化还原反应。现称取两份 3.0 g Na_2O_2 试样, 第①份直接和 50 mL 的 H_2O 反应; 第②份先加入 6 mL H_2O , 10 min 后再加入 44 mL 的 H_2O 。不考虑溶液和空气中 CO_2 的反应, 则关于两份溶液的说法中不正确的是 ()。
A. 两份溶液中反应的总热效应不同 B. 两份溶液中 NaOH 浓度基本相同
C. 溶液① H_2O_2 浓度高于溶液② D. 两份溶液中 H_2O_2 均分解完全
 5. 某弱酸 HL 的 $pK_{a1} \sim pK_{a5}$ 分别是 1.94、2.87、4.37、8.69 和 10.56, 溶液中的 H_3L^{2-} 组分浓度最大时的 pH 是 ()。
A. 2.87 B. 3.62 C. 5.00 D. 9.62
 6. EDTA 的酸效应曲线是指 ()。
A. $\alpha_{Y(H)}-pH$ 曲线 B. $pM-pH$ 曲线 C. $\lg K'(MY)-pH$ 曲线 D. $\lg \alpha_{Y(H)}-pH$ 曲线

7. 用 EDTA 滴定 Bi^{3+} 时, 消除 Fe^{3+} 干扰宜采用 ()。
- A. 加 NaOH B. 加抗坏血酸 C. 加三乙醇胺 D. 加氰化钾
8. 若两电对的电子转移数分别为 1 和 2, 为使反应完全度达到 99.9%, 两电对的条件电位差至少应大于 ()。
- A. 0.09 V B. 0.18 V C. 0.24 V D. 0.27 V
9. 用 NaOH 溶液滴定 H_3PO_4 溶液至 $\text{pH} = 4.7$ 时, 溶液的简化质子条件为 ()。 [已知 H_3PO_4 的 $\text{p}K_{\text{a}1} \sim \text{p}K_{\text{a}3}$ 分别是 2.12、7.20、12.36]。
- A. $[\text{H}_3\text{PO}_4] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ B. $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = [\text{HPO}_4^{2-}]$
 C. $[\text{H}_3\text{PO}_4] = [\text{HPO}_4^{2-}]$ D. $[\text{H}_3\text{PO}_4] = 2[\text{PO}_4^{3-}]$
10. 莫尔法测定 Cl^- 含量时, 要求介质的 pH 在 6.5 ~ 10 范围内, 若酸度过高则 ()。
- A. AgCl 沉淀不完全 B. AgCl 吸附 Cl^- 增强
 C. Ag_2CrO_4 沉淀不易形成 D. AgCl 沉淀易胶溶
11. 重量法测定铁时, 过滤 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀应选用 ()。
- A. 快速定量滤纸 B. 中速定量滤纸 C. 慢速定量滤纸 D. 玻璃砂芯坩埚
12. 某同学进行光度分析时, 误将参比溶液调至 90% 而不是 100%, 在此条件下测得有色溶液的透光率为 35%, 则该有色溶液的正确透光率是 ()。
- A. 32.1% B. 34.5% C. 36.0% D. 38.9%
13. 以下说法正确的是 ()。
- A. 透光率 T 与浓度呈直线关系 B. 摩尔吸光系数 ϵ 随波长而变
 C. 比色法测定 MnO_4^- 选红色滤光片, 是因为 MnO_4^- 呈红色
 D. 玻璃棱镜适于紫外区使用
14. 在有过量 I^- 时, 碘在水溶液中的存在形式主要是 I_3^- , 亦有少量 I_2 , 而被有机溶剂萃取的是 I_2 , 则分配比 D 可表示成 ()。
- A. $D = \frac{[\text{I}_2]_{\text{有}}}{[\text{I}_2]_{\text{水}}}$ B. $D = \frac{[\text{I}_2]_{\text{水}}}{[\text{I}_2]_{\text{有}}}$ C. $D = \frac{[\text{I}_2]_{\text{有}}}{[\text{I}_3^-]_{\text{水}} + [\text{I}_2]_{\text{水}}}$ D. $D = \frac{[\text{I}_3^-]_{\text{水}} + [\text{I}_2]_{\text{水}}}{[\text{I}_2]_{\text{有}}}$
15. 大量 Fe^{3+} 存在会对微量 Cu^{2+} 的测定有干扰, 解决此问题的最佳方案是 ()。
- A. 用沉淀法(如 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$)分离除去 Fe^{3+} B. 用沉淀法(如 KI)分离出 Cu^{2+}
 C. 用萃取法(如乙醚)分离除去 Fe^{3+} D. 用萃取法分离出 Cu^{2+}

16. 在原子吸收测量中, 遇到光源发射线强度高, 测量噪音小, 但吸收值很低, 难以读数的情况。采取下列措施, 哪种措施对改善该种情况是不适当的 ()。
- A. 改变灯电流 B. 调节燃烧器高度
C. 扩展读数标尺 D. 增加狭缝宽度
17. 在原子吸收分析中, 由于某元素含量太高, 已进行了适当的稀释, 但由于浓度高, 测量结果仍偏离校正曲线, 要改变这种情况, 下列哪种方法可能是最有效的? ()
- A. 将分析线改用非共振线 B. 继续稀释到能测量为止
C. 改变标准系列浓度 D. 缩小读数标尺
18. 在色谱峰流出曲线中, 两峰间的距离决定于两组分在两相间的 ()。
- A. 扩散速度 B. 分配系数 C. 理论塔板数 D. 理论塔板高度
19. 液相色谱分析中, 组分保留值大小实际上反应了哪些部分的分子间作用力? ()
- A. 组分与流动相 B. 组分与固定相
C. 组分与流动相以及固定相 D. 组分与组分
20. 在反相高效液相色谱分离多环芳烃化合物时, 以甲醇/水混合溶剂为流动相, 若适当增大流动相中甲醇的比例则 ()。
- A. 分析物的 k 值降低, 保留时间 t_R 降低
B. 分析物的 k 值增加, 保留时间 t_R 降低
C. 分析物的 k 值和保留时间 t_R 均增加
D. 保留时间和 k 值不变, 但分离因子增加
21. 采用气相色谱分离分析有机氯农药, 下列灵敏度最高的检测器为 ()。
- A. 氢火焰离子化检测器 B. 电子捕获检测器
C. 紫外吸收光谱检测器 D. 热导检测器
22. 适合装修材料中苯、二甲苯等污染物成分分析的是下列哪种仪器分析方法? ()
- A. 原子吸收光谱法 B. 原子发射光谱法 C. 离子交换色谱法 D. 气相色谱法
23. 气相色谱分析中, 如使用热导池检测器, 选用下列哪种气体作载气最合适? ()
- A. 氢气 B. 氮气 C. 氧气 D. 二氧化碳
24. 浓差极化是由于在电解过程中电极表面附近溶液的浓度与主体溶液的浓度差别引起的, 它的大小与哪些因素有关 ()。
- A. 电极电位 B. 溶液浓度 C. 搅拌程度 D. 电流密度

25. 晶体膜电极的选择性取决于 ()。
- A. 被测离子与共存离子的迁移速度 B. 被测离子与共存离子的电荷数
C. 共存离子在电极上参与响应的敏感程度
D. 共存离子与晶体膜离子形成微溶性盐的溶解度或络合物的稳定性
26. 玻璃膜钠离子选择电极对钾离子的电位选择性系数为 0.002, 这意味着电极对钠离子的敏感为钾离子的倍数是 ()。
- A. 0.002 倍 B. 500 倍 C. 2000 倍 D. 5000 倍
27. 中性载体电极与带电荷流动载体电极在形式及构造上完全相同。它们的液态载体都是可以自由移动的。它与被测离子结合以后, 形成 ()。
- A. 带电荷的化合物, 能自由移动 B. 形成中性的化合物, 故称中性载体
C. 带电荷的化合物, 在有机相中不能自由移动
D. 形成中性化合物, 溶于有机相, 能自由移动
28. 在下列极谱分析操作中哪一项是错误的? ()
- A. 通 N_2 除溶液中的溶解氧 B. 加入表面活性剂消除极谱极大
C. 恒温消除由于温度变化产生的影响 D. 在搅拌下进行减小浓差极化的影响
29. 在极谱分析方法中较好消除了充电电流的方法是 ()。
- A. 经典极谱法 B. 方波极谱法 C. 交流极谱法 D. 单扫描极谱法
30. 交流极谱与经典极谱相比 ()。
- A. 交流极谱的充电电流大, 但分辨率高 B. 交流极谱的充电电流大, 分辨率也差
C. 交流极谱的充电电流小, 分辨率也差 D. 交流极谱的充电电流小, 分辨率高

二、简答题 (共 25 分, 每题 5 分)

1. 采用 0.1 mol/L 的 NaOH 滴定同浓度的 HCl 或采用 HCl 滴定同浓度的 NaOH 过程中都可以选用甲基橙作为指示剂。请问这两个过程中溶液的颜色变化及其终点颜色是否一样? 解释其原因。
2. 简述空心阴极灯光源及电感耦合等离子体光源的特点。
3. 高效液相色谱分析什么情况下要采用梯度洗脱? 什么是梯度洗脱? 它与气相色谱中的程序升温有何异同之处?
4. 在恒电流电解和恒电流库伦分析中, 如何保证电流效率是 100%?
5. 分析仪器一般包括哪些基本组成部分? 化学分析与仪器分析有何异同点?

三、计算题 (共 10 分)



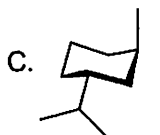

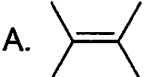
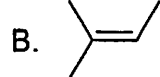
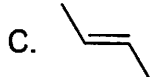
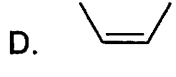
某学生在配制 $\text{pH} = 0.64$ 的三氯乙酸-三氯乙酸钠缓冲溶液时, 称取纯三氯乙酸 (CCl_3COOH) 16.3 g, 溶于水后, 加入了 2.0 g 固体 NaOH 并用水稀至 1 L。试问接下来他需加入多少摩尔强酸或强碱才能将该缓冲溶液配好? [已知 $M_r(\text{CCl}_3\text{COOH}) = 163.4$, $K_a(\text{CCl}_3\text{COOH}) = 0.23$, $M_r(\text{NaOH}) = 40.0$]

四、论述题 (共 10 分)

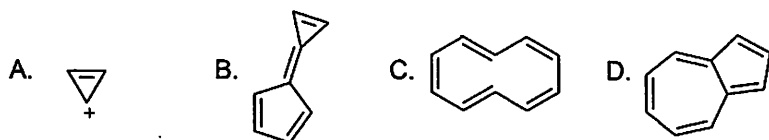
请论述为什么说“量”是分析化学的核心。你从“打靶”中联想到分析化学中哪些基本概念? 这些概念之间有什么关系?

第二部分: 有机化学 (共 75 分)

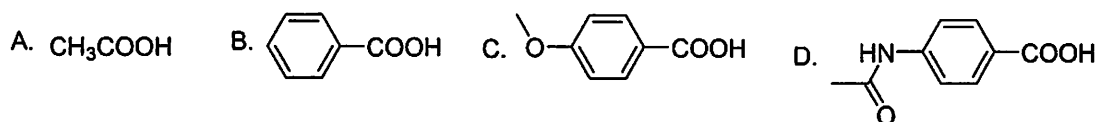
一、单项选择题 (每小题1分, 共计25分)

1. 二氧化碳 (CO_2) 分子中碳和氧原子的杂化状态分别是 ()。
A. C, sp^3 ; O, sp^3 B. C, sp^2 ; O, sp^2 C. C, sp^2 ; O, sp D. C, sp; O, sp^2
2. 使用“ δ^+ ”和“ δ^- ”表示下列键的极性, 指出表示错误的是 ()。
A. $\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$ B. $\text{H}_3\text{C}-\text{Cl}$ C. $\text{H}_3\text{C}-\text{NH}_2$ D. $\text{H}_3\text{C}-\text{Li}$
 $\delta^+ \delta^-$ $\delta^+ \delta^-$ $\delta^+ \delta^-$ $\delta^+ \delta^-$
3. 判读下列化合物是否是稳定构象, 指出不是稳定构象的是 ()。
A.  B.  C.  D. 
4. 下列氢键的强弱顺序表示错误的是 ()。
A. $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O} > \text{N}-\text{H} \cdots \text{N}$ B. $\text{F}-\text{H} \cdots \text{F} > \text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$
C. $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}^- > \text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ D. $\text{Cl}-\text{H} \cdots \text{Cl} > \text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$
5. 下列烯烃的氢化热绝对值最大的是 ()。
A.  B.  C.  D. 

6. 下列化合物不具有芳香性的是 ()。



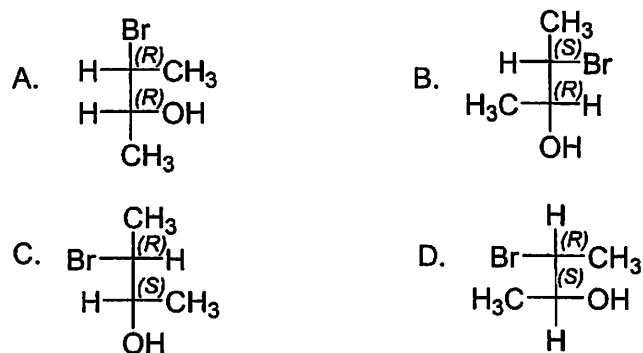
7. 下列化合物酸性最强的是 ()。



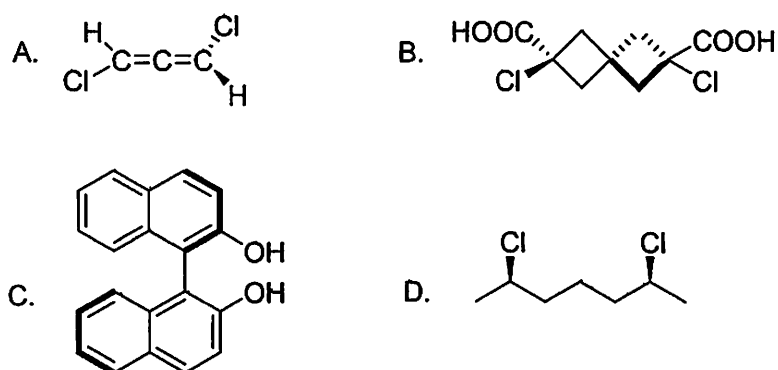
8. 下列有机金属化合物的亲核性最强的是 ()。



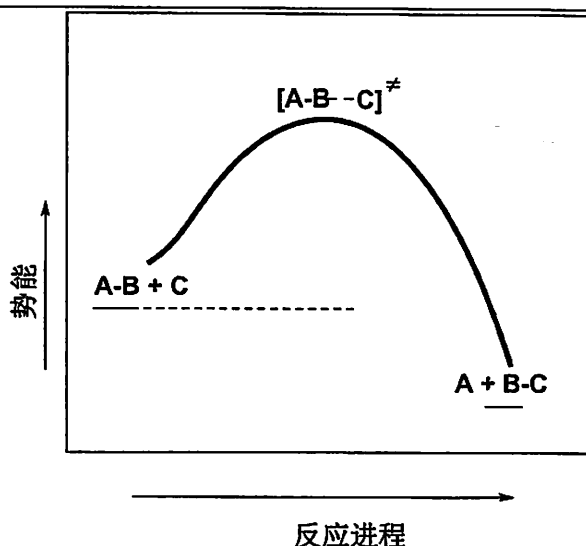
9. 下列化合物手性碳原子构型表示错误的是 ()。



10. 下列分子不是手性分子的是 ()。

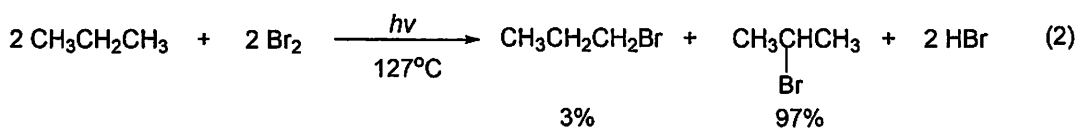
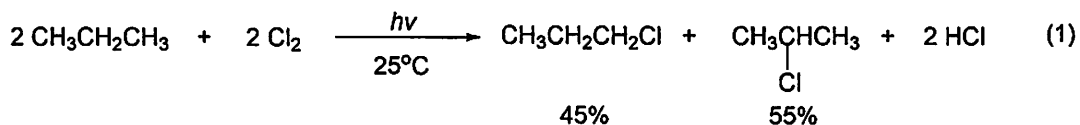


11. 有关下列反应势能曲线图, 表述错误的是 ()。

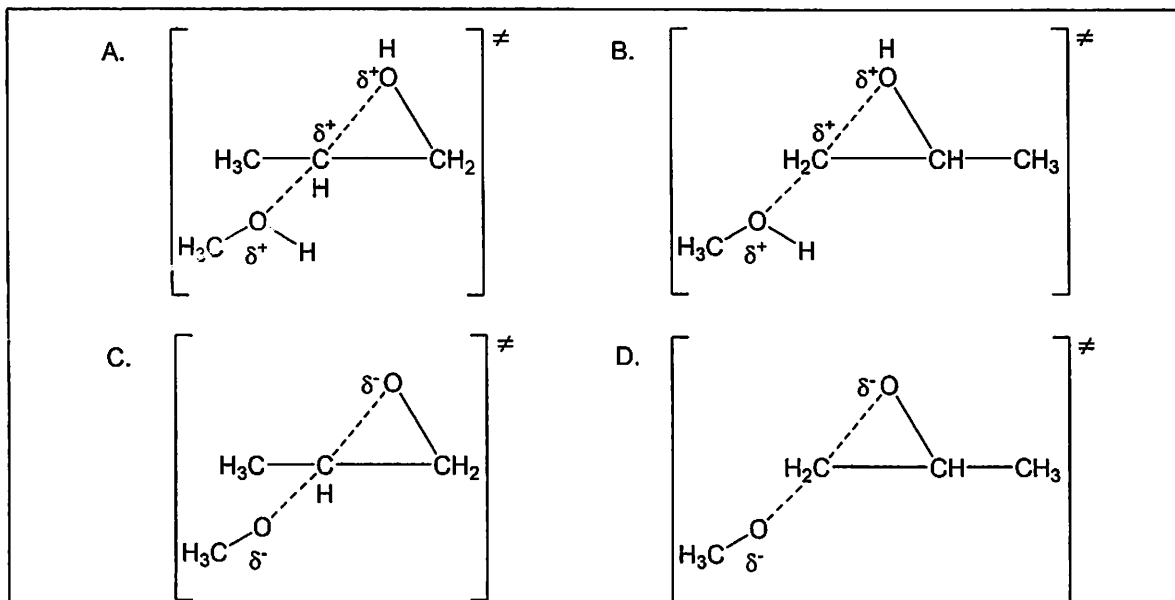


- A. 这是一个基元反应
 B. $[A-B\cdots C]^{\ddagger}$ 是反应过渡态
 C. 反应过渡态结构和能量与反应物接近
 D. 反应过渡态结构和能量与生成物接近

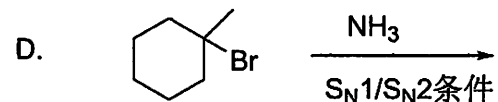
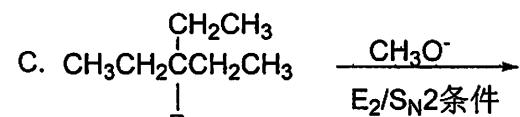
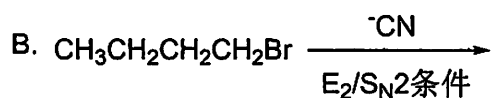
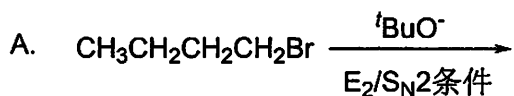
12. 丙烷的氯代反应和溴代反应分别如反应式(1)和(2)所示。根据反应式(1)和(2), 下列分析正确的是()。



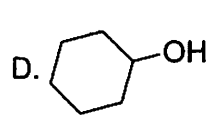
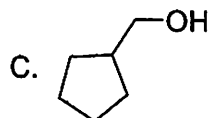
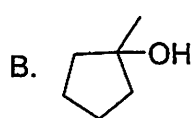
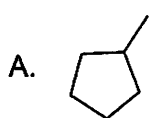
- A. 丙烷的氯代反应和溴代反应都是基元反应
 B. 丙烷的溴代反应比氯代反应的化学选择性高
 C. 丙烷的溴代反应比氯代反应的区域选择性高
 D. 丙烷的溴代反应比氯代反应的立体选择性高
13. 甲基环氧乙烷和甲醇在酸催化下反应生成2-甲氧基-1-丙醇。该反应的过渡态是()。



14. 下列反应更倾向于发生 S_N2 亲核取代反应的是 ()。



15. 烯烃 发生羟汞化-脱汞反应的产物是 ()。



16. 三卤代烷在碱作用下发生 α -消除生成二卤卡宾, 然后与烯烃发生加成反应生成环丙烷。下列描述错误的是 ()。

A. 二卤卡宾的碳原子外层有6个电子

B. 二卤卡宾是亲电试剂

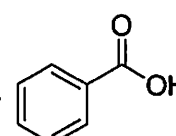
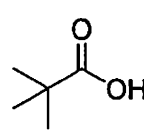
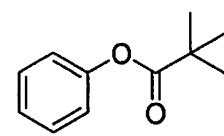
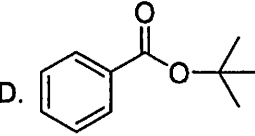
C. 二卤卡宾是单线态结构

D. 二卤卡宾和烯烃的加成是立体专一的反式加成

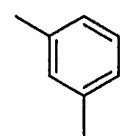
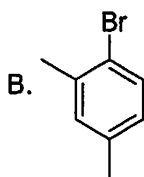
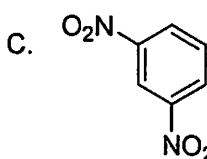
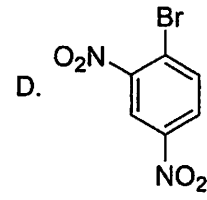
17. 炔烃在 $\text{Na-NH}_3(\text{l})$ 作用下得到 ()。

- A. 烷烃 B. 顺式烯烃 C. 反式烯烃 D. 胺

18.  经过 Baeyer-Villiger 反应的产物是 ()。

- A.  B.  C.  D. 

19. 下列化合物最容易进行亲核取代反应的是 ()。

- A.  B.  C.  D. 

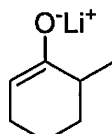
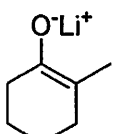
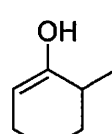
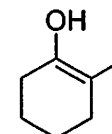
20. 下列羰基化合物发生亲核取代反应活性最大的是 ()。

- A. 醛 B. 羧酸 C. 酸酐 D. 酰胺

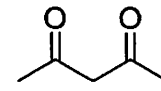
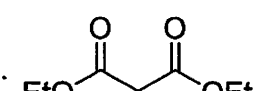
21. 对于 α,β -不饱和羰基化合物, 下列哪种亲核试剂最倾向于生成 1,2-加成产物 ()。

- A. BuLi B. HCN C. CH_3OH D. $(\text{CH}_3)_2\text{CuLi}$

22. 2-甲基环戊酮在二异丙基氨基锂 (LDA) 作用下, 主要产物是 ()。

- A.  B.  C.  D. 

23. 与 α,β -不饱和羰基化合物发生 Michael 反应的最佳亲核试剂是 ()。

- A. $\text{O}_2\text{N-CH}_2\text{-NO}_2$ B.  C. $\text{NC-CH}_2\text{-CN}$ D. 

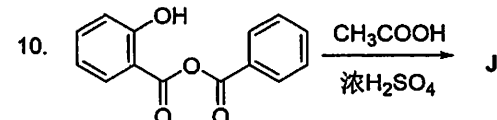
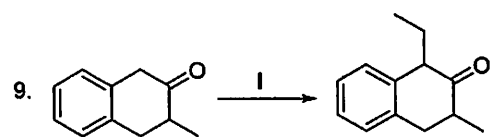
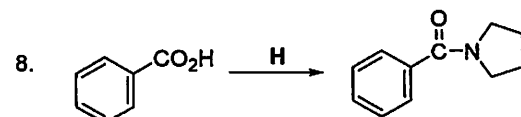
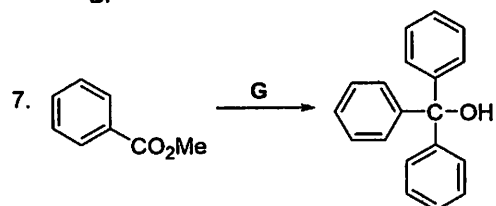
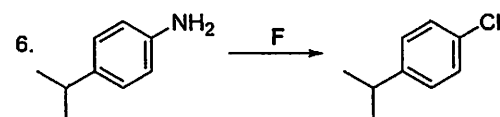
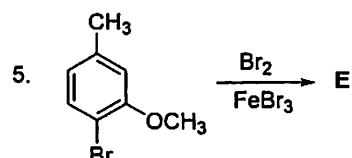
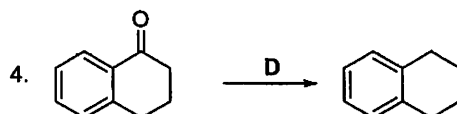
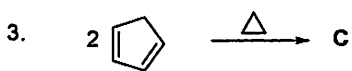
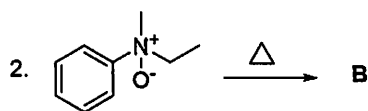
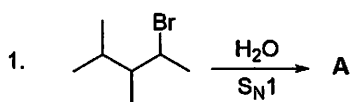
24. 如果酰胺的 α -碳是手性碳, 发生 Hoffmann 重排后, 生成 ()。

- A. 手性碳的构型保持不变的伯胺 B. 手性碳的构型发生翻转的伯胺
C. 手性碳的构型保持不变的羧酸 D. 手性碳的构型发生翻转的羧酸

25. 醇与苄基溴反应生成苄基醚，是保护羟基的常用方法。苄基醚脱去苄基保护基的方法包括（ ）。

- A. 使用强酸 B. 使用弱酸 C. 使用强碱 D. 使用弱碱

二、完成下列反应，给出主要的产物或反应条件 A-J (每小题 1.5 分，共 15 分)

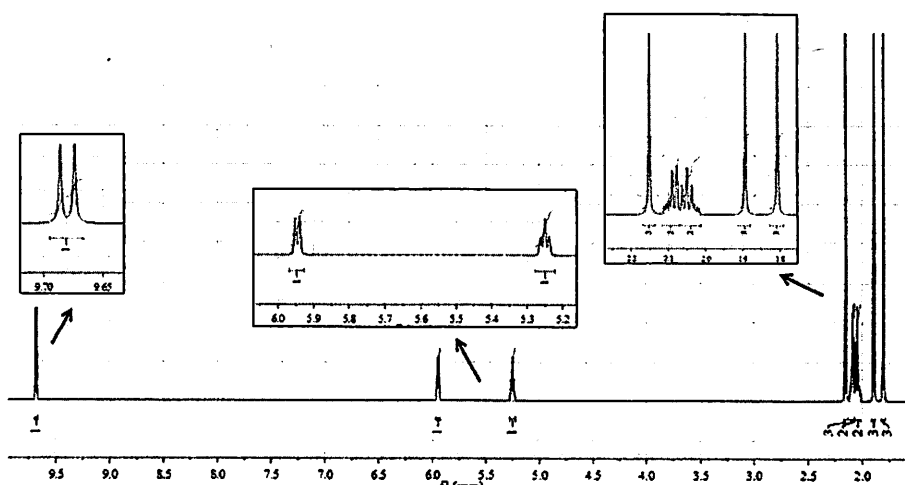


三、综合分析题 (共 10 分)

1. 化合物 K1 的分子式为 $C_{10}H_{18}O$ ，经过氧化反应得到化合物 K2，其结构式为 $C_{10}H_{16}O$ 。化合物 K2 的 IR 光谱在 1718cm^{-1} 处有一个强吸收， $^1\text{H NMR}$ 谱数据 (δ , ppm) 为 9.68 (1H, d), 5.95 (1H, d), 5.25 (1H, t), 2.15 (3H, s), 2.07 (m, 4H), 1.89 (3H, s), 1.81 (3H, s), $^1\text{H NMR}$ 谱图如下所示。

试回答：

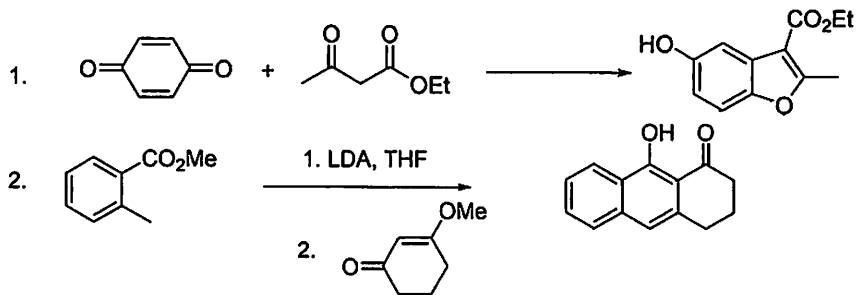
- 1) IR 光谱在 1718cm^{-1} 处的强吸收峰表示化合物 K2 含有什么官能团 (1 分)；
- 2) 化合物 K1 和 K2 的结构式分别为 (4 分)；
- 3) 选择合适的氧化剂，实现化合物 K1 到 K2 的氧化反应 (1 分)。



2. 二苯乙烯有三个异构体，包括顺式二苯乙烯、反式二苯乙烯和 1,1-二苯乙烯。
试回答：

- 1) 紫外可见光谱区分顺式二苯乙烯和反式二苯乙烯 (2分)；
- 2) ¹HNMR 区分顺式二苯乙烯和 1,1-二苯乙烯 (2分)。

四、试为下列反应提出合理的机理，请务必用箭头表示电子的转移 (每小题 5 分，共 10 分)



五、试为下列转化设计合理的合成路线，除给定的原料，限用无机试剂和苯、甲苯以及不超过四个碳的有机原料 (每小题 5 分，共 15 分)

