

西南大学

2008年攻读 博 士学位研究生入学考试试题
硕

学科、专业：应用化学

研究方向：

试题名称：综合化学

试题编号：856

(答题一律做在答题纸上，并注明题目番号，否则答题无效)

一、选择题 (每题 2 分, 共 70 分)

- 下列物质中存在着氢键作用力的是 ()。
(A) H_2Se (B) HCl (C) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (D) C_6H_6
- 下列物质中用 sp^2 和 p 轨道杂化成键的是 ()。
(A) BF_3 (B) BeCl_2 (C) NH_3 (D) H_2O
- 下列盐类中都能溶于水的是 ()。
(A)硝酸盐 (B)硫酸盐 (C)氯化物 (D)碳酸盐
- 下列离子对中, 用浓 NaOH 溶液处理后能进行分离的是 ()。
(A) Al^{3+} , Cr^{3+} (B) Fe^{3+} , Cr^{3+} (C) Al^{3+} , Zn^{2+} (D) Mg^{2+} , Ag^+
- 干燥 H_2S 气体, 最好让它通过通过的物质 ()。
(A) 浓 H_2SO_4 (B) 无水 CuSO_4 (C) 无水 CaCl_2 (D) 任何一种干燥剂
- 下列物质中的沸点最低的是 ()。
(A) AsH_3 (B) PH_3 (C) NH_3 (D) SbH_3
- 往碘化物溶液中加入少量氯水和四氯化碳, 并振荡, 产生的颜色是 ()。
(A) 棕色 (B) 黄色 (C) 紫色 (D) 橙色
- 地壳中丰度最高的元素是 ()。
(A) 铁 (B) 硅 (C) 氧 (D) 氮
- 某一反应在一定条件下的平衡转化率为 33.5%, 当有一催化剂存在时, 其转化率是 ()。
(A) $>33.5\%$ (B) $=33.5\%$ (C) $<33.5\%$ (D) 接近 100%
- 分子的极性可用下列术语来表征的是 ()。
(A) 电离度 (B) 溶解度 (C) 偶极矩 (D) 电离能

11. 若试样的分析结果精密度很好, 但准确度不好, 可能原因是 ()。
- (A) 试样不均匀 (B) 使用试剂含有影响测定的杂质
(C) 使用未校正的容量仪器 (D) 有过失操作
12. 某人对试样测定 5 次, 求得各次测定值 x_i 与平均值 \bar{x} 的偏差 d 分别: +0.04, -0.02, +0.01, -0.01, +0.06。此计算结果是 ()。
- (A) 正确的 (B) 不正确的 (C) 全部结果正值 (D) 全部结果负值
13. 将分析纯 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 加热至适当温度使之转变为 Na_2CO_3 以标定 HCl , 如果加热温度过高有部分 Na_2CO_3 转变为 Na_2O , 这样, 标定所得的 HCl 将会 ()。
- (A) 偏高 (B) 偏低 (C) 无影响
14. 欲配制 $\text{pH}=5$ 的缓冲溶液, 下列物质可用的是 ()。
- (A) HCOOH ($\text{pK}_a=3.45$) (B) 六次甲基四胺 ($\text{pK}_b=8.85$)
(C) NH_3 水 ($\text{pK}_b=4.74$) (D) HAc ($\text{pK}_a=4.74$)
15. 铵盐在催化剂存在下氧化为 NO , 再氧化为 NO_2 , 溶于水得 NH_4^+ , 用 NaOH 滴定时, NH_4^+ 和 NaOH 的物质的量的比是 ()。
- (A) 3:1 (B) 1:3 (C) 3:2 (D) 2:3
16. 在 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 混合液中, EDTA 测定 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 含量时, 为了消除 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的干扰, 最简便的方法 ()。
- (A) 沉淀分离法 (B) 控制酸度法 (C) 络合掩蔽法 (D) 溶剂萃取法
17. 原子吸收分析中光源的作用是 ()。
- (A) 提供试样蒸发和激发所需能量 (B) 在广泛的光谱区域内发射连续光谱
(C) 发射待测元素基态原子所吸收的特征共振辐射 (D) 产生具有足够强度的散射光
18. 离子选择性电极法中所作的标准曲线不如分光光度法的标准曲线稳定, 这与下列哪些因素有关 ()。
- (A) 被测离子浓度 (B) 搅拌速度 (C) 液接电位 (D) 干扰离子浓度
19. 属于可逆极谱波的电流是受下列哪个因素所控制的 ()。
- (A) 电极反应速率 (B) 吸附作用 (C) 扩散过程 (D) 化学反应速率

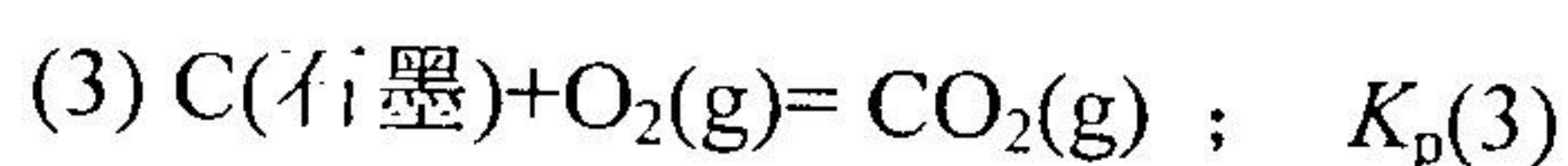
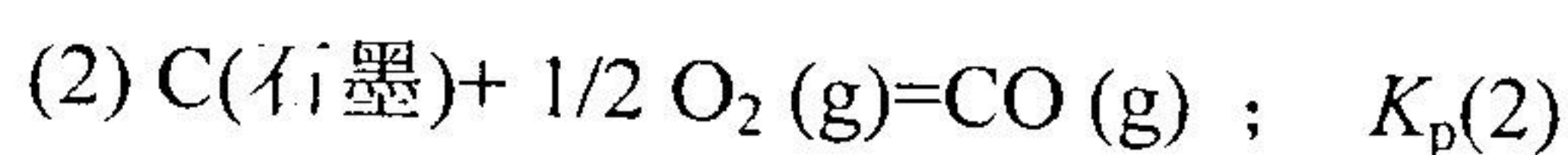
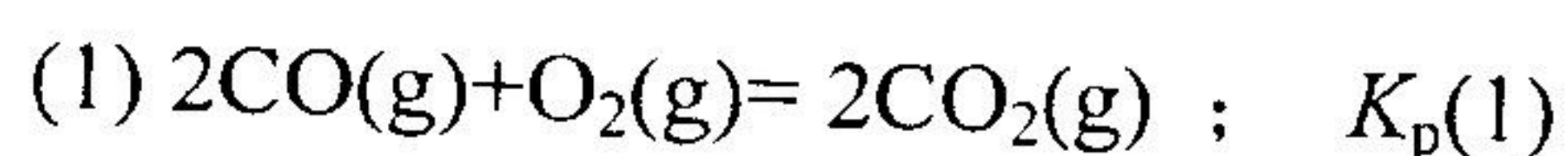
20. 测纯金属钴中的锰时, 是在酸性溶液中, 将 Mn^{2+} 以 KIO_4 氧化成 MnO_4^- 光度测定, 若用纯金属锰标准溶液在同样条件下做工作曲线, 那么, 工作曲线的参比溶液为()。
- (A) 含钴的溶液 (B) 含钴的 KIO_4 溶液 (C) 含锰的试剂溶液 (D) 蒸馏水
21. 非理想气体在绝热条件下, 向真空膨胀后, 下述答案中不正确的是 ()
- (A) $Q=0$ (B) $\Delta U=0$ (C) $W=0$ (D) $\Delta H=0$
22. 斜方硫的燃烧热等于 ()
- (A) $\text{SO}_2(\text{g})$ 的生成热 (B) $\text{SO}_3(\text{g})$ 的生成热
(C) 单斜硫的燃烧热 (D) 零
23. 已知气相反应 $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{NO}_2(\text{g})$ 是放热反应, 当反应已达平衡时, 可采用下列哪组方法, 使平衡向右移动? ()
- (A) 降温 and 减压 (B) 升温 and 增压 (C) 升温 and 减压 (D) 降温 and 增压
24. 某反应的反应物消耗一半的时间正好是反应物消耗 $1/4$ 的时间的 2 倍, 则该反应的级数是: ()
- (A) 0.5 级 (B) 0 级 (C) 1 级 (D) 2 级
25. 某一反应在一定条件下最大转化率为 40%, 在同样条件下, 当加入催化剂后, 其转化率将: ()
- (A) 大于 40% (B) 小于 40% (C) 等于 40% (D) 不确定
26. 一定量的理想气体从同一初态分别经历等温可逆膨胀、绝热可逆膨胀到具有相同压力的终态, 终态体积分别为 V_1, V_2 , 则: ()
- (A) $V_1 > V_2$ (B) $V_1 < V_2$ (C) $V_1 = V_2$ (D) 无法确定
27. 对二组分体系, 平衡时最多能有几相共存 ()
- (A) 2 (B) 3 (C) 4 (D) 5
28. 选出下列参数中属于强度性质的量: ()
- (A) 摩尔体积 V_m ; (B) 热容量 C_p ; (C) 体积 V ; (D) 质量 m 。
29. 1-1 型电解质溶液的摩尔电导率可以看作是正负离子的摩尔电导率之和, 这一规律只适用于: ()
- (A) 强电解质 (B) 弱电解质 (C) 无限稀释电解质溶液 (D) 摩尔浓度为 1 的溶液

30. 已知反应 $2\text{NH}_3 = \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ 在等温条件下, 标准平衡常数为 0.25, 那么, 在此条件下, 氨的合成反应

$(1/2)\text{N}_2 + (3/2)\text{H}_2 = \text{NH}_3$ 的标准平衡常数为: ()

- (A) 4 (B) 0.5 (C) 2 (D) 1

31. 下列反应存在于同一系统中, 气体都是理想气体: ()



则它们的压力平衡常数间的关系是

(A) $K_p(1) = 2[K_p(3) + K_p(2)];$

(B) $K_p(1) = 2[K_p(3)/K_p(2)];$

(C) $K_p(1) = [K_p(3)/K_p(2)]^{1/2};$

(D) $K_p(1) = [K_p(3)/K_p(2)]^2$

32. 反应 $\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) = \text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$ 在恒温恒压下进行, 当加入某种催化剂, 该反应速度明显加快, 不存在催化剂时, 反应的平衡常数为 K , 活化能为 E , 存在催化剂时, 反应的平衡常数为 K' , 活化能为 E' , 则存在下面的关系 ()

(A) $K' = K, E' = E$

(B) $K' < K, E' > E$

(C) $K' = K, E' < E$

(D) $K' < K, E' < E$

33. 某反应的速度常数为 0.462分^{-1} , 其初始浓度为 0.1mol/L , 反应的半衰期为 ()

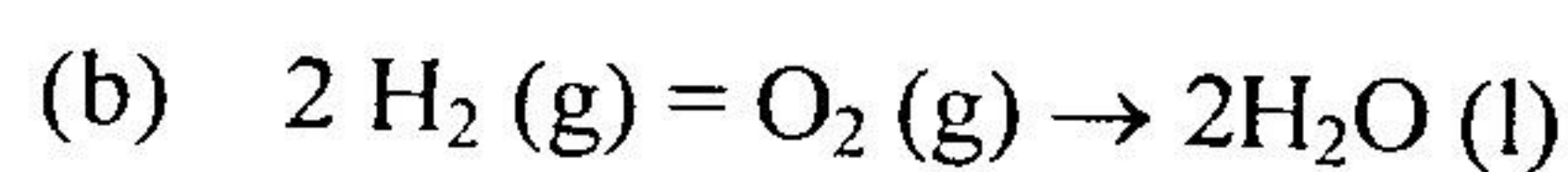
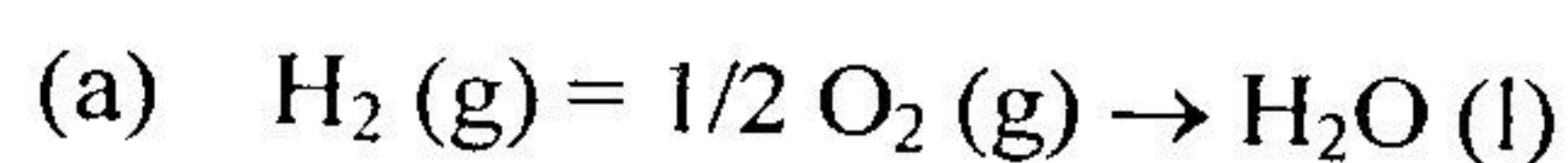
(A) 1.5 分

(B) 21.6 分

(C) 0.108 分

(D) 3 分

34. 某电池电池反应可写成:



用 E_a 、 E_b 表示反应的电动势, K_a 、 K_b 表示相应反应的平衡常数, 则有 ()

(A) $E_a = E_b, K_a = K_b$

(B) $E_a \neq E_b, K_a = K_b$

(C) $E_a = E_b, K_a \neq K_b$

(D) $E_a \neq E_b, K_a \neq K_b$

35. 电极 $\text{AgNO}_3(m_1)|\text{Ag}(\text{s}) \text{—} | \text{ZnCl}_2(m_2)|\text{Zn}(\text{s})$ 组成电池时, 可作为盐桥盐的是: ()

(A) KCl

(B) NaCl

(C) NH_4Cl

(D) KNO_3

二、填空题（每空 2 分，共 20 分）

1. 如果第七周期是完全周期，其最终的稀有气体的原子序数应为（ ）。
2. 在放置 FeCl_2 溶液时，应采取的措施是加入（ ）。
3. 在一定温度下，密闭容器中 100 kPa 的 NO_2 发生聚合反应， $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ ，经过一段时间后达到平衡。其最终压力为 85 kPa，则 NO_2 的聚合度为（ ）。
4. $[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ 和 $[\text{Co}(\text{ONO})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ 属于（ ）异构。
5. 焓变等于 $\text{AgBr}(\text{s})$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 的反应是（ ）。
6. 用 EDTA 滴定 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ，若溶液中存在少量 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 将对测定有干扰，消除干扰的方法是（ ）。
7. 常量分析称取的试样质量范围是（ ）。
8. 在分光光度计中，常因波长范围不同而选用不同材料的容器，石英比色皿用于（ ）；玻璃比色皿用于（ ）。
9. 库仑滴定法是一种以（ ）为滴定剂的容量分析法。
10. 在一定温度下，组分在两相之间的分配达到平衡时的浓度比，称为（ ）。

三、简答题（每题 5 分，共 15 分）

1. 用化学反应方程式解释下列现象： AgNO_3 溶液中慢慢加 KCN 溶液时，先生成白色沉淀，然后溶解。再加入 NaCl 溶液时并无沉淀生成，但加入少许 Na_2S 溶液时，就有黑色沉淀生成。
2. 试用离子极化观点解释： ZnCl_2 的熔点、沸点低于 CaCl_2 。
3. 简述定量分析的基本过程。

四、判断题 (5 分)

凡认为正确的请在填上√号，错误的填上×号

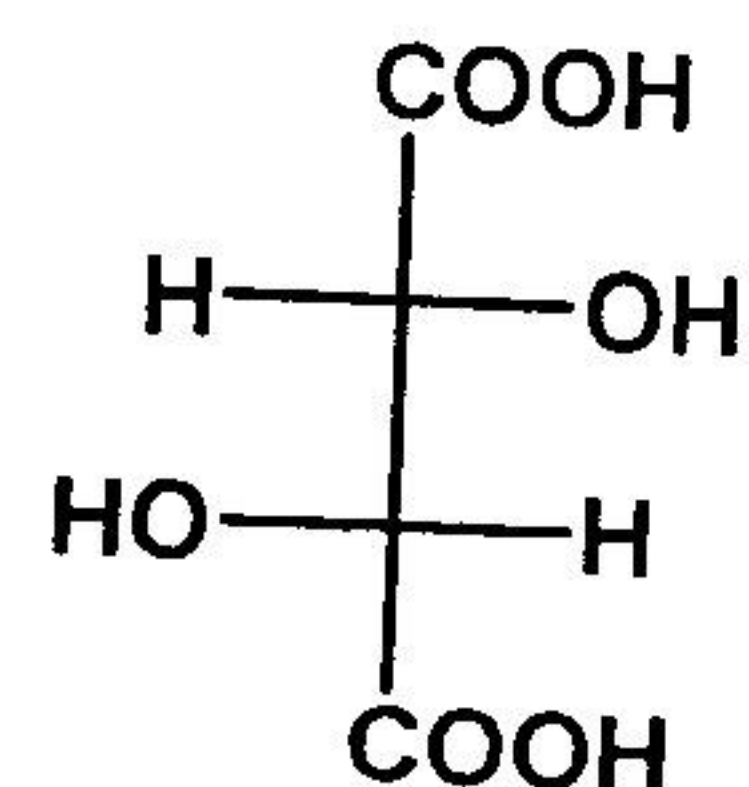
1. 原电池的正极即为阳极，负极即为阴极。

2. 在一个给定的系统中，物种数可以因分析问题的角度的不同而不同，但独立组分数是一个确定的数。
3. 单分子反应一定是基元反应。
4. 催化剂在反应前后所有性质都不改变。
5. 系统从同一始态出发，经绝热不可逆到达的终态，若经热可逆过程，则一定达不到此终态。

五、综合题 (40 分)

酒石酸在立体化学中有特殊的意义。著名法国科学家 Louis Pasteur 曾通过研究酒石酸盐的晶体，发现了对映异构现象。在不对称合成中，手性酒石酸及其衍生物常被用作手性配体或用作制备手性配体的前体。

(1). 天然 $L-(+)$ -酒石酸的 Fischer 投影式如下图所示。请在结构图上用 R 或 S 标出 $L-(+)$ -酒石酸的手性碳构型 (各 1 分, 共 2 分), 并用系统命名法命名 (2 分)。

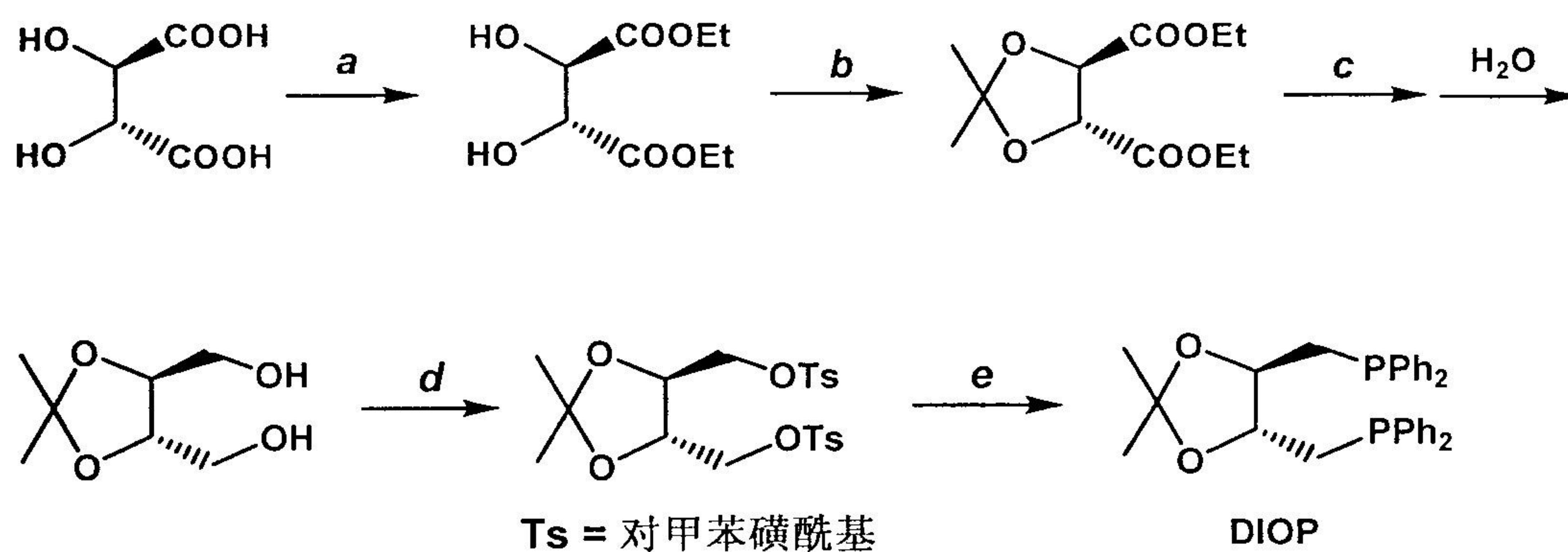


$L-(+)$ -酒石酸

(2) 画出 $L-(+)$ -酒石酸的非对映异构体的 Fischer 投影式 (2 分)。该化合物是否有旋光性? (2 分) 为什么? (2 分)

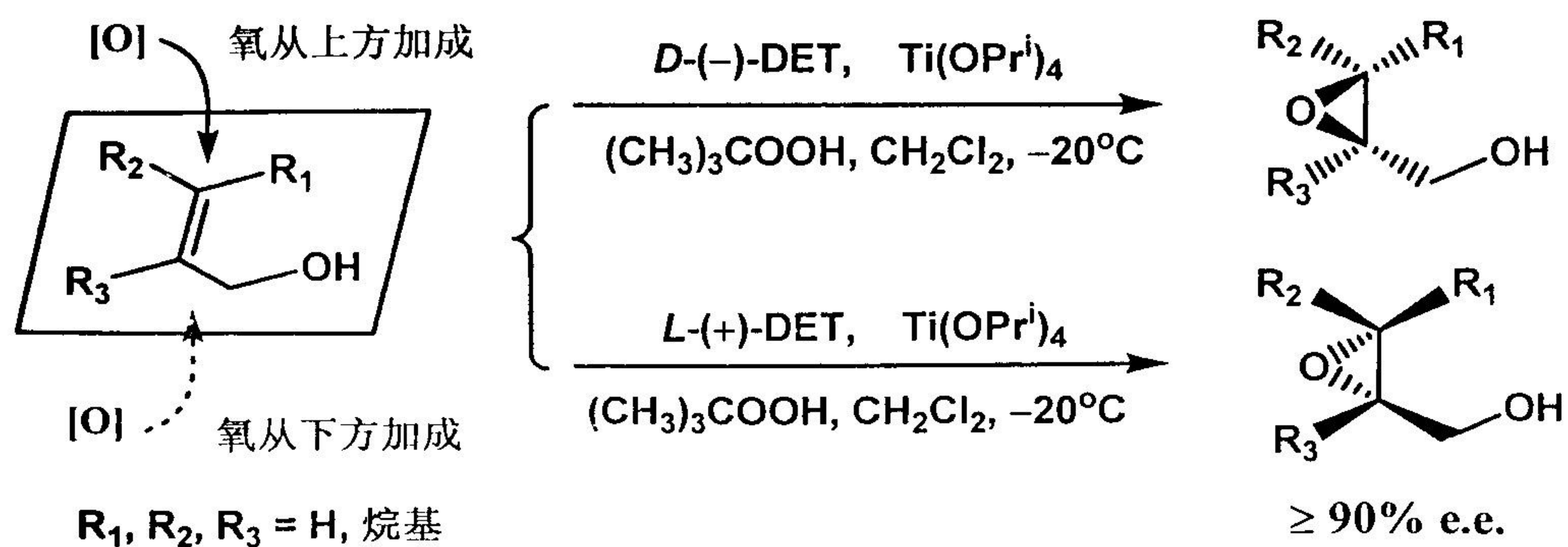
(3) 法国化学家 H. B. Kagan 曾以天然酒石酸为起始原料合成了一种重要的手性双膦配体 DIOP, 并用于烯烃的不对称均相催化氢化, 获得很好的对映选择性。DIOP 的合成路

线如下:

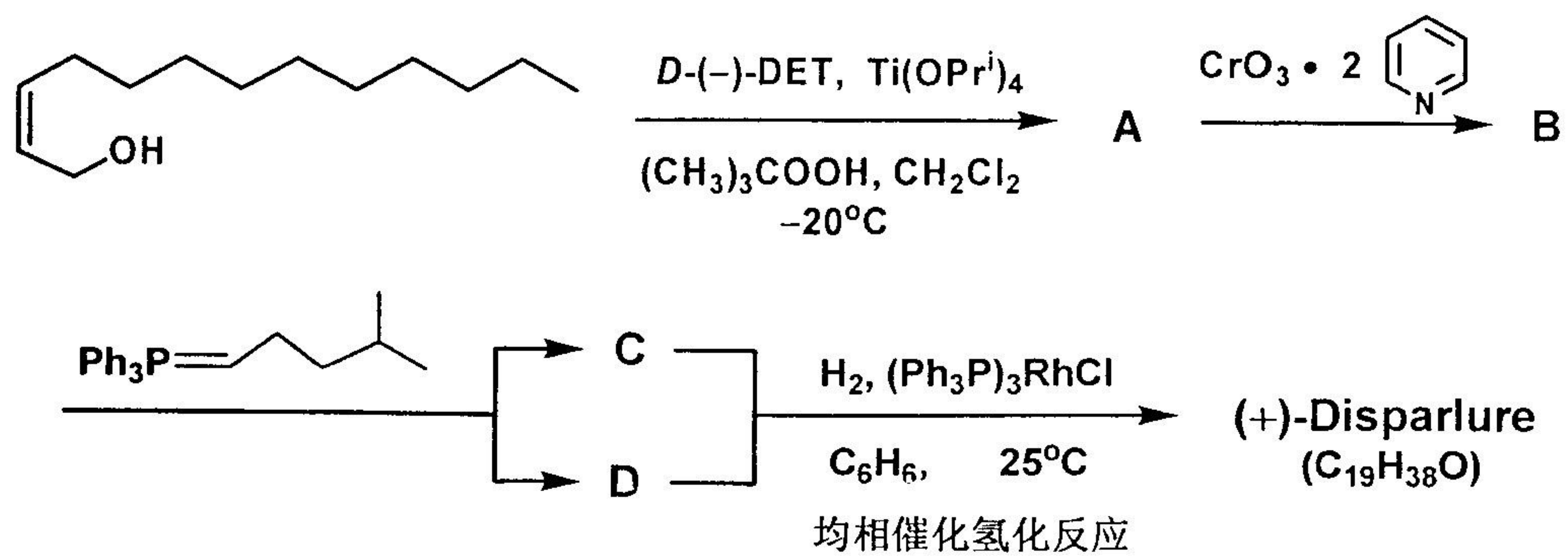


写出上述反应过程中 **a, b, c, d** 和 **e** 所代表的每一步反应的试剂及必要的反应条件(各 2 分, 共 10 分)。

(4) 美国化学家 K. B. Sharpless 发现了在手性酒石酸二乙酯(DET) 和 $Ti(OPr^i)_4$ 的配合物催化下的烯丙醇类化合物的不对称环氧化反应, 因而荣获 2001 年诺贝尔化学奖。该反应产物的立体化学受配体构型的控制, 不同构型的 DET 使氧选择性地从双键平面上方或下方加成, 如下图所示:



该不对称环氧化反应曾被成功用于(+)-Disparlure (一种林木食叶害虫舞毒蛾性引诱剂) 的合成上, 合成路线如下:



画出化合物 A、B、C、D 和 (+)-Disparlure 的立体结构 (各 4 分)。