

# 中山 大 学

## 二 00 四年攻读硕士学位研究生入学考试试题

科目代码: 751

科目名称: 药化综合

考试时间: 1 月 11 日 上 午

### 考 生 须 知

全部答案一律写在答题纸上, 答在试题纸上的不得分  
答题要写清题号, 不必抄题。

### I. 客观题(每小题 1 分, 共 25 分)

A 型题 (每道题列有 A、B、C、D、E 五个备选答案, 答题时只能从中选一个最佳答案)

1.  $c(\text{NH}_4\text{Ac}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{NH}_4\text{Ac}$  溶液中,  $[\text{H}^+]$  为

- A.  $\sqrt{0.1K_{\text{HAc}}}$                       B.  $\sqrt{0.1K_{\text{NH}_4^+}}$                       C.  $\sqrt{K_{\text{HAc}} \cdot K_{\text{NH}_3}}$   
D.  $\sqrt{K_{\text{HAc}} \cdot K_w / K_{\text{NH}_3}}$                       E.  $\sqrt{K_{\text{NH}_3} \cdot K_w / K_{\text{HAc}}}$

2. 可用下列哪一种方法减少分析结果中的偶然误差?

- A. 进行空白试验                      B. 进行对照试验                      C. 进行仪器校正  
D. 进行分析结果的校正                      E. 增加平行试验的次数

3. 如下说法哪一种是错误的?

- A. 催化反应是复杂反应。  
B. 催化反应改变了反应途径。  
C. 对于同一反应, 使用不同催化剂, 其反应途径都相同, 都降低了反应的活化能。  
D. 催化剂既能加快正反应速率, 也能加快逆反应速率, 但不能使化学平衡移动。  
E. 不同的催化剂有不同的选择性。

4. 以下关于紫外-可见光分光光度法的陈述中, 正确的说法是

- A. 空白溶液为蒸馏水                      B. 标准曲线法可克服测量的系统误差  
C. 单色光不纯引起对 Beer 定律正偏离                      D. 物质在不同的溶剂中具有相同的吸收光谱  
E. 透光率的对数( $\lg T$ )与浓度( $C$ )成线性关系

5. 下列各种物质的浓度(以该分子式为基本单元)均为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 不能被  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$  滴定的是

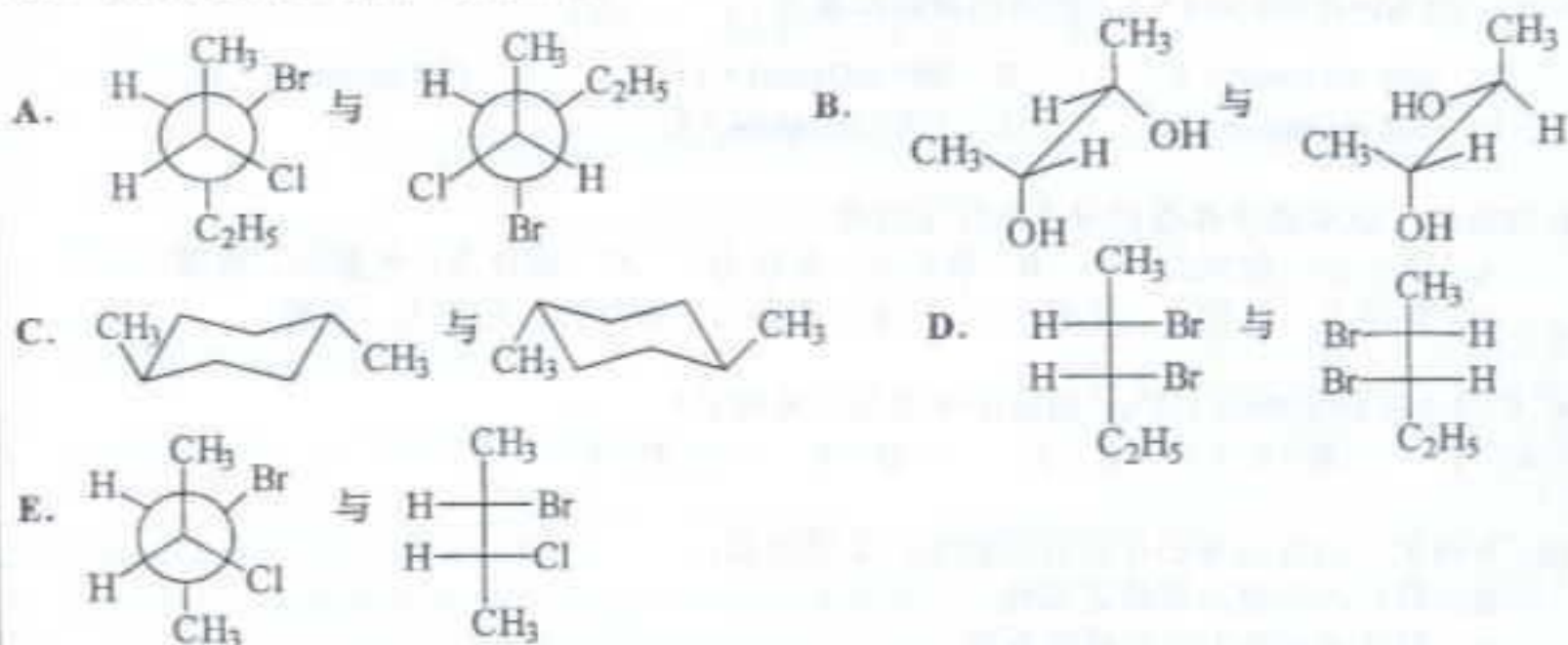
- A.  $\text{Na}_3\text{PO}_4$                       ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  的  $K_{a1} = 7.52 \times 10^{-3}$ ,  $K_{a2} = 6.23 \times 10^{-8}$ ,  $K_{a3} = 2.2 \times 10^{-13}$ )  
B.  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$                       ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  的  $K_{a1} = 5.89 \times 10^{-2}$ ,  $K_{a2} = 6.46 \times 10^{-5}$ )  
C.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$                       ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  的  $K_a = 6.46 \times 10^{-5}$ )  
D.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$                       ( $\text{H}_2\text{CO}_3$  的  $K_{a1} = 4.46 \times 10^{-7}$ ,  $K_{a2} = 4.68 \times 10^{-11}$ )  
E.  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$                       ( $K_b = 1.76 \times 10^{-5}$ )

6. 某反应在反应过程中, 反应物浓度与时间成负指数关系, 即  $c = c_0 \exp(-kt)$ , 此反应应为

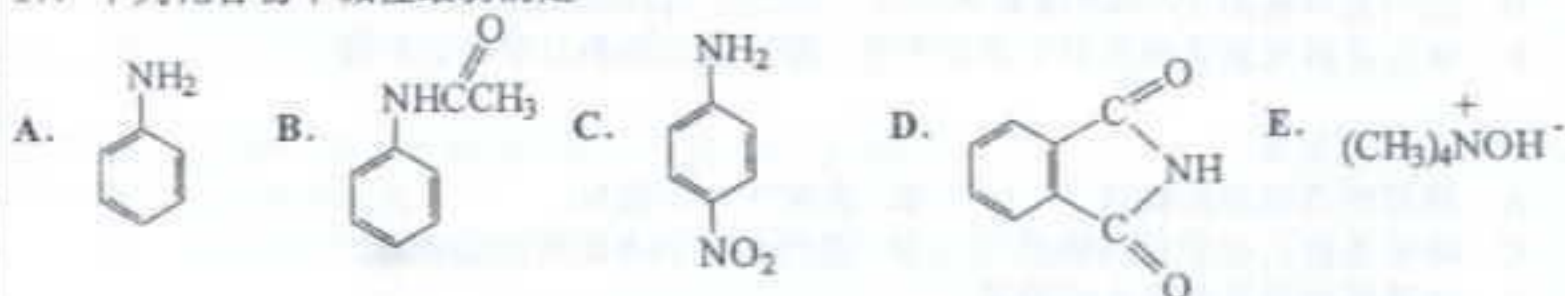
- A. 一级反应                      B. 二级反应                      C. 三级反应  
D. 零级反应                      E. 不能确定反应级数

7.  $c(\frac{1}{3} \text{AlCl}_3) = 0.300 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  溶液的渗透浓度为
- A.  $400 \text{ mOsmol} \cdot \text{L}^{-1}$       B.  $300 \text{ mOsmol} \cdot \text{L}^{-1}$       C.  $150 \text{ mOsmol} \cdot \text{L}^{-1}$   
 D.  $900 \text{ mOsmol} \cdot \text{L}^{-1}$       E.  $1200 \text{ mOsmol} \cdot \text{L}^{-1}$
8. 75%的乙醇溶液中存在的分子间作用力有:
- A. 诱导力、取向力      B. 取向力、色散力      C. 诱导力、色散力、氢键  
 D. 取向力、色散力、氢键      E. 取向力、诱导力、色散力、氢键
9. 价层电子组态为  $(n-1)d^6ns^2$  的原子中有几个单电子?
- A. 1      B. 2      C. 3      D. 4      E. 5
10. 下列关于溶胶与蛋白质溶液的叙述, 正确的是:
- A. 都是均相热力学稳定系统  
 B. 都是多相热力学不稳定系统  
 C. 二者的 Tyndall 现象均较明显  
 D. 蛋白质溶液的 Tyndall 现象不明显, 溶胶的 Tyndall 现象明显  
 E. 蛋白质溶液是多相热力学稳定系统, 溶胶是均相热力学稳定系统
11. 表面活性物质是:
- A. 能形成负吸附的物质      B. 易溶于水的物质  
 C. 降低系统内部能量的物质      D. 能降低溶剂表面张力的物质  
 E. 能降低溶质表面张力的物质
12. 下列哪个配离子的磁矩  $\mu$  最小:
- A.  $[\text{V}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$       B.  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$       C.  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$   
 D.  $[\text{FeF}_6]^{3-}$       E.  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
13. 根据晶体场理论, 高自旋配合物的理论判据是:
- A. 分裂能 = 电子成对能      B. 分裂能 < 电子成对能      C. 分裂能 > 电子成对能  
 D. 分裂能 > 成键能      E. 分裂能 < 成键能
14. 已知 Pt 的价层电子组态为  $5d^96s^1$ , 抗癌药  $[\text{PtCl}_2(\text{OH})_2]^{2-}$  配离子有两种异构体, 则中心原子 Pt 所采取的杂化方式是:
- A.  $sp^3$  杂化      B.  $dsp^2$  杂化      C.  $sp^3d^2$  杂化  
 D.  $d^2sp^3$  杂化      E.  $sp$  杂化
15. 现有半反应:  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$ ,  
 $\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e$   
 在标准状态下, 若要氧化  $n(\text{Mn}^{2+}) = 1 \text{ mol}$ , 需要  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  的物质的量为多少 mol?
- A. 0.4      B. 0.5      C. 1.0      D. 2.0      E. 2.5

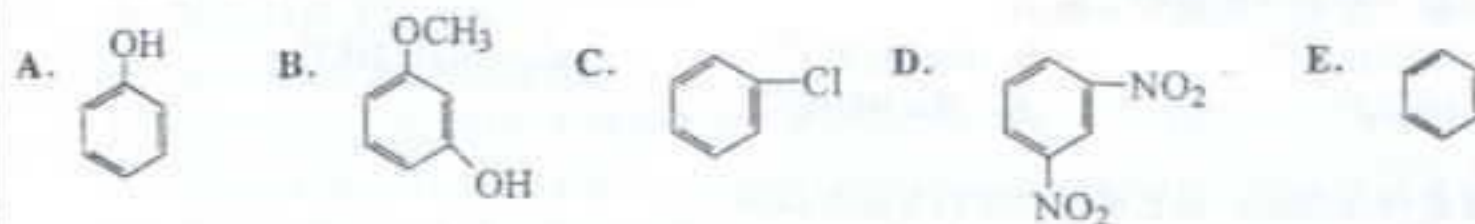
16. 下列化合物中为同一物质的是



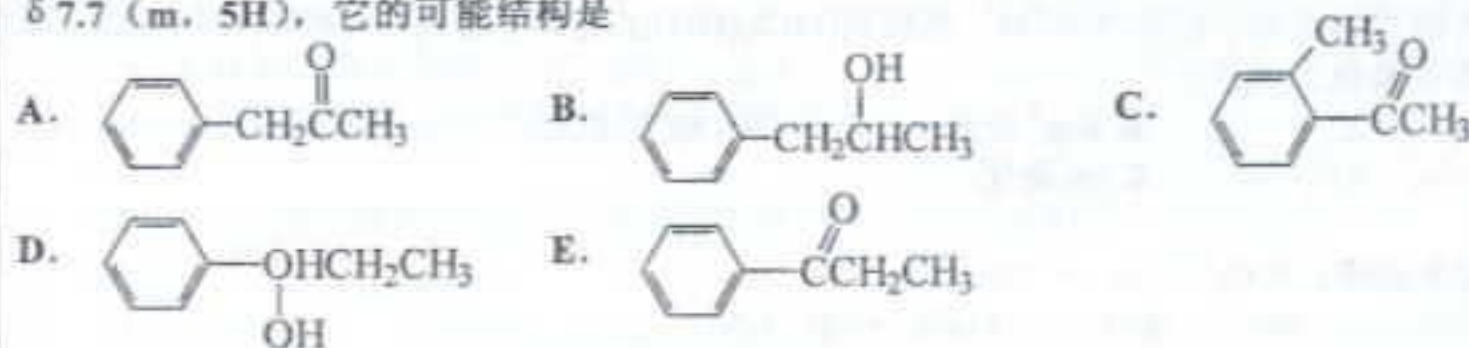
17. 下列化合物中碱性最弱的是



18. 下列化合物中进行亲电取代反应活性最小的是



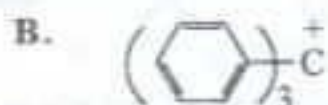
19. 化合物 A( $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$ )的 IR 在  $1690\text{cm}^{-1}$  处有强吸收,  $^1\text{H NMR}$   $\delta$  1.2 (t, 3H),  $\delta$  3.0 (q, 2H),  $\delta$  7.7 (m, 5H), 它的可能结构是



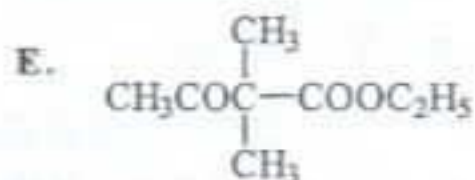
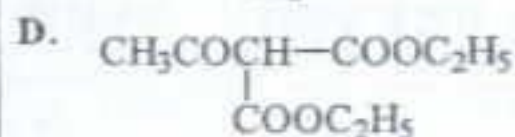
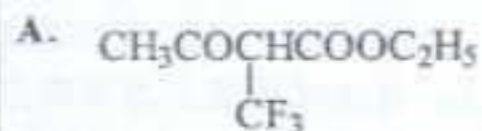
20. D-葡萄糖与 D-甘露糖是

- A. 差向异构体 B. 端基异构体 C. 异头物 D. 对映异构体 E. 构象异构体

21. 在下列正碳离子中, 最不稳定的是



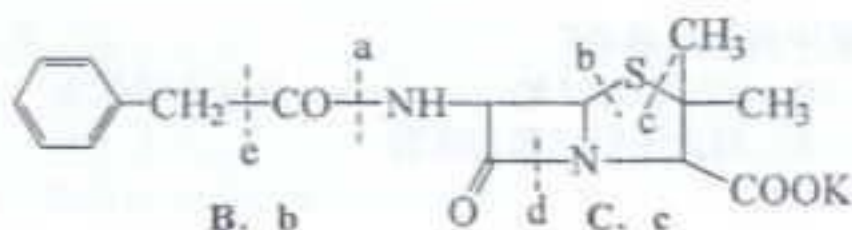
22. 下列化合物中, 烯醇式含量最高的是



23. 硫酸软骨素通常是属于

- A. 酸类      B. 酯类      C. 蛋白质      D. 多糖      E. 多元醇

24. 青霉素 G-K 容易水解失效, 其最容易发生水解的部位是



- A. a      B. b      C. c      D. d      E. e

25. 下列反应能增长碳链的是

- A. 碘仿反应      B. 醇醛缩合      C. 康尼查罗反应      D. 克莱门森反应      E. 银镜反应

## II. 主观题 (共 125 分)

1. (10 分)

(1) 按所示格式填写下表:

原子序数	价层电子排布	周期	族	区
42				
	$5d^3 6s^1$			
		六	VA	

(2) 用价层电子对互斥理论判断  $\text{PCl}_3$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{BrF}_3$  及  $\text{ICl}_4^-$  的空间构型。

(3) 试用分子轨道法写出  $\text{CO}$  的分子轨道排布式, 并比较  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}^2+$  及  $\text{CO}^+$  的稳定性及磁性。

2. 已知  $\phi^{\circ}(\text{MnO}_4^-, \text{H}^+/\text{Mn}^{2+}) = 1.507 \text{ V}$ ,  $\phi^{\circ}(\text{O}_2, \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}_2) = 0.695 \text{ V}$ 。若将此两电对组成原电池, 写出: (11 分)

(1) 正、负电极的电极反应式和电池反应式。

(2) 电池组成式。

(3) 计算温度在 298K 时的  $K^{\circ}$ 。

(4) 当溶液中  $c(\text{H}^+) = 0.10 \text{ mol/L}$ ,  $p(\text{O}_2) = 50 \text{ kPa}$ , 而其它离子浓度均为  $1 \text{ mol/L}$  时的电池电动势。

3. (1) 在 1 L 含  $1.60 \text{ mol/L}$  的氨水中, 加入  $0.10 \text{ mol}$  的  $\text{NiSO}_4$  固体 (忽略体积变化), 溶解后, 求溶液平衡时的  $[\text{Ni}^{2+}]$ ,  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}]$  及  $[\text{NH}_3]$ 。

(2) 在上述的平衡溶液中加入乙二胺 (en), 使乙二胺的初始浓度为  $2.30 \text{ mol/L}$ , 计算溶液达平衡后的  $[\text{Ni}(\text{en})_3^{2+}]$  及  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}]$ 。

(已知  $K_s([\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}) = 5.5 \times 10^8$ ,  $K_s([\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}) = 2.1 \times 10^{18}$ ) (10 分)

4. 药品分解 10% 所需要的时间为药品的有效期。某药品的自然分解为一级反应。经测定, 该药品在  $25^{\circ}\text{C}$  时有效期为 24 个月, 而在  $35^{\circ}\text{C}$  时有效期缩短至 15 个月。试计算:

(1) 该药品自然分解的活化能;

(2) 该药品在  $10^{\circ}\text{C}$  下保存时的有效期。(10 分)

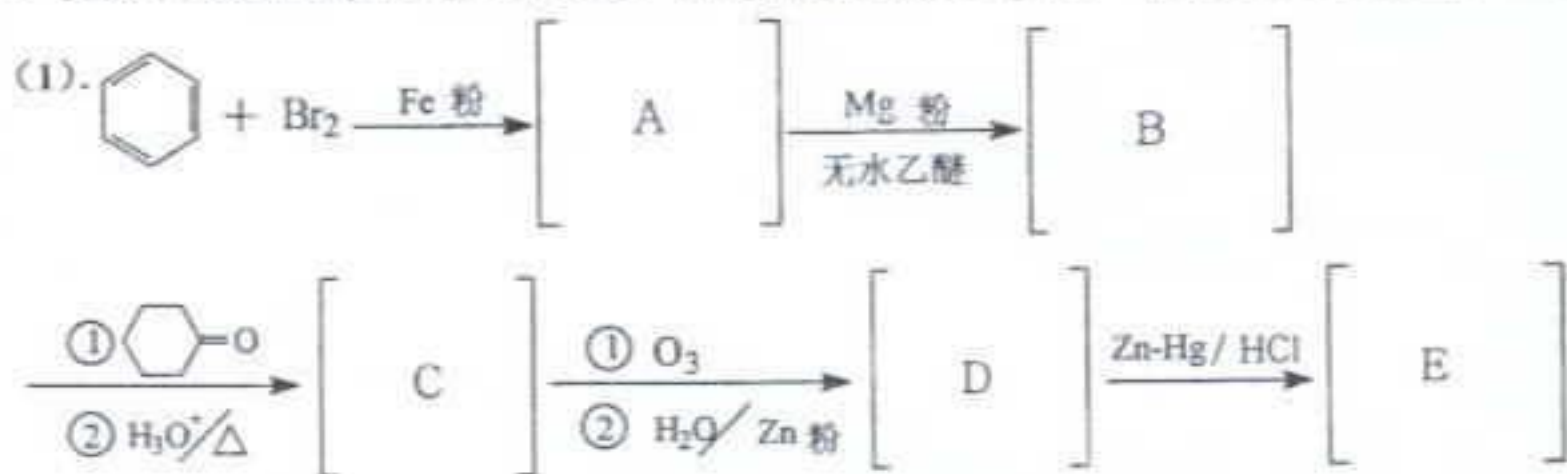
5. 今要配制 1 升生理缓冲溶液, 要求该缓冲溶液的  $\text{pH} = 7.40$ , 渗透压为  $300 \text{ mOsmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。试计算需要  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  各多少克?

( $\text{H}_3\text{PO}_4$  的  $K_{a1} = 7.52 \times 10^{-3}$ ,  $K_{a2} = 6.23 \times 10^{-8}$ ,  $K_{a3} = 2.2 \times 10^{-13}$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  的摩尔质量分别为 156.01 和 358.14) (11 分)

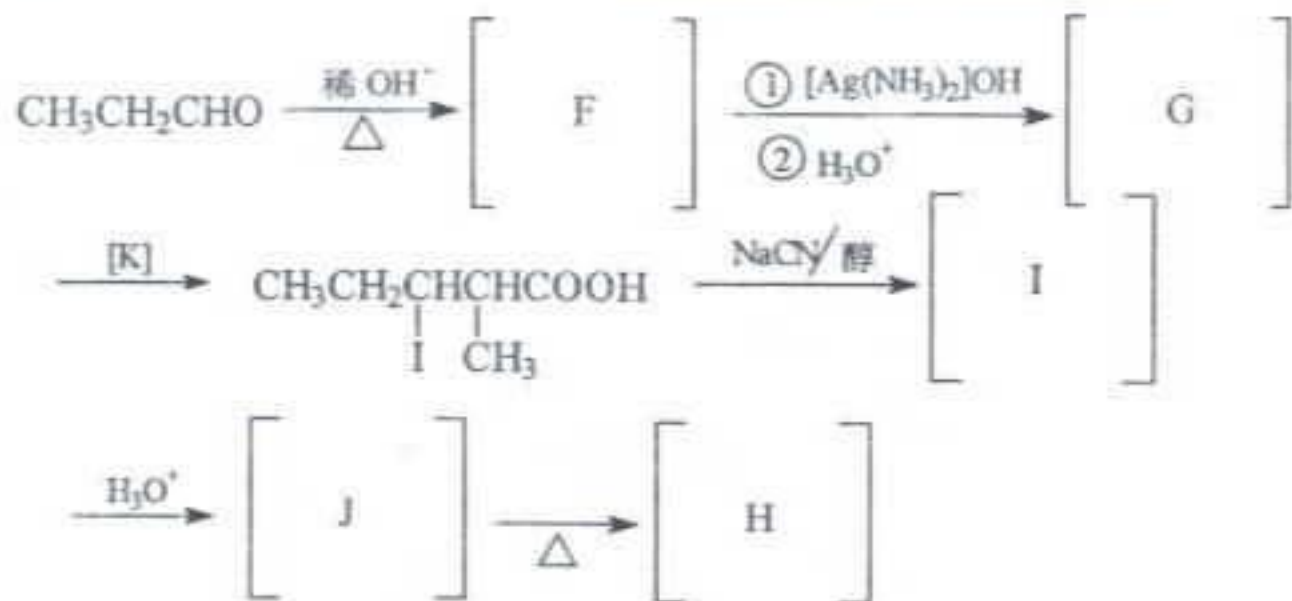
6. 含有  $\text{H}_3\text{PO}_4$  和  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的混合溶液  $10.00 \text{ ml}$  两份, 用  $C(\text{NaOH}) = 0.1035 \text{ mol/L}$  的  $\text{NaOH}$  标准溶液滴定, 第一份用甲基橙作指示剂, 滴定至终点时用去  $\text{NaOH}$   $20.65 \text{ ml}$ ; 第二份用酚酞作指示剂, 滴定至终点时用去  $\text{NaOH}$   $31.23 \text{ ml}$ 。计算  $10.00 \text{ ml}$  该混合溶液中含每种酸的量 (mg)。

( $\text{H}_3\text{PO}_4$  和  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的摩尔质量分别为 98.00 和 98.07) (8 分)

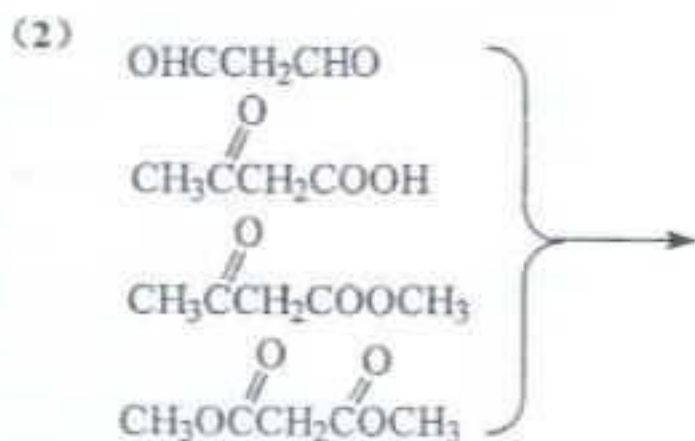
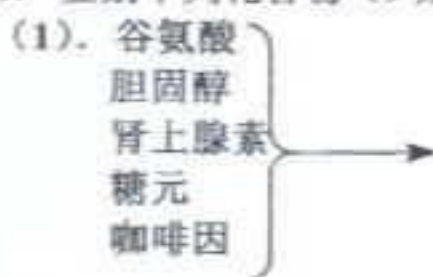
7. 完成下列反应式 (每个括号中只填一种化合物, 请按 A、B、C... 依次写在答题纸上) (22 分)



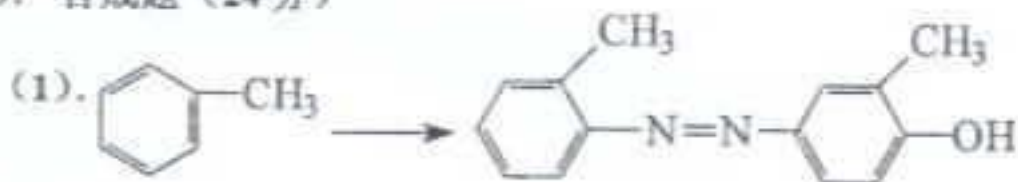
(2).



8. 鉴别下列化合物 (9分)



9. 合成题 (24分)



(2). 由乙醇合成 2,3-二羟基丁醛

10. 推结构(不必写推导过程) (10分)

(1). 化合物 A ( $\text{C}_8\text{H}_{12}$ ) 与  $\text{KMnO}_4 / \text{H}^+$  回流得 1,2-环己二酮, 与  $\text{HCl}$  反应得 B ( $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{Cl}_2$ ), B 在  $\text{KOH} / \text{EtOH}$  中反应得 C ( $\text{C}_8\text{H}_{12}$ ), C 用  $\text{O}_3$  氧化后还原水解得一对同分异构体 D 和 E, 分子式为  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ , D 能发生碘仿反应, 但不能发生银镜反应,  $^1\text{H NMR}$  只有一个单峰, E 能发生银镜反应, 在低场有一个单峰, 在高场有一个三重峰, 请写出 A、B、C、D、E 的结构式。

(2). 某化合物 A ( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$ ) 能使  $\text{FeCl}_3$  显色, 与 2,4-二硝基苯肼反应得黄色结晶。A 有碘仿反应, 且和  $\text{HCN}$  反应得一对对映体 B 和 C, 其分子式为  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$ 。A 经水解得 D ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ ) 和乙醇, D 氢化后得一对对映体 E 与 F。试写出 A、B、D 的结构式, E、F 分别用 Fischer 投影式表示。