

# 中山大学

## 二〇一〇年攻读硕士学位研究生入学考试试题

科目代码: 652

科目名称: 综合化学

考试时间: 1 月 10 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! 请用  
蓝、黑色墨水笔或圆珠笔作答。  
答题要写清题号, 不必抄题。

### 一. 单选题(每题 1 分, 共 25 分)

1. 若使用称量误差为 $\pm 0.1\text{mg}$ 的分析天平, 要使称样的称量误差不大于 $\pm 0.1\%$ , 至少应称取的试样重量为:  
A.  $0.1\text{mg}$ ;      B.  $20\text{mg}$ ;      C.  $100\text{mg}$ ;      D.  $200\text{mg}$ ;      E.  $100\text{g}$ .
2. 在定量分析中, 要减少偶然误差, 可采用:  
A. 校正仪器      B. 进行对照试验      C. 进行空白试验  
D. 增加测定次数      E. 选择合适的指示剂
3. 下列药物中, 哪些不能在水溶液中用强酸进行直接滴定?  
A. 古柯碱( $\text{p}K_{\text{b}} = 5.58$ )      B. 苯佐卡因( $\text{p}K_{\text{a}} = 2.49$ )  
C. 喹啉( $\text{p}K_{\text{b}1} = 5.1, \text{p}K_{\text{b}2} = 9.7$ )      D. 士的宁( $\text{p}K_{\text{b}1} = 6.0, \text{p}K_{\text{b}2} = 11.7$ )  
E. 麻黄碱( $\text{p}K_{\text{b}} = 4.63$ )
4. 对于某一氧化还原反应, 下列哪一项能使反应速率越快?  
A. 反应的  $\Delta H$  值越正      B. 反应的  $\Delta G$  值越负  
C. 反应的活化能越小      D. 反应的平衡常数值越大  
E. 反应的电池电动势越大
5. 某溶胶的胶粒在电泳时向负极移动。下列电解质加入到此溶胶中, 哪一种的聚沉能力最强?  
A.  $\text{Na}_3\text{PO}_4$       B.  $\text{K}_2\text{SO}_4$       C.  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$       D.  $\text{CaCl}_2$       E.  $\text{AlCl}_3$
6. 下列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。
7. 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
8. 下列 5 种水溶液的物质的量浓度(以标示的化学式作为基本单元)均相等, 哪一种的渗透压最大?  
A.  $\text{K}_2\text{HPO}_4$       B.  $\text{Na}_3\text{PO}_4$       C.  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$       D.  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$       E.  $\text{H}_3\text{PO}_4$

考试完毕, 试题和草稿纸随答题纸一起交回。

第 1 页 共 6 页

9. 已知  $\text{H}_3\text{PO}_4$  的  $\text{p}K_{\text{a}1}=2.12$ ,  $\text{p}K_{\text{a}2}=7.21$ ,  $\text{p}K_{\text{a}3}=12.67$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$  的  $\text{p}K_{\text{a}1}=6.37$ ,  $\text{p}K_{\text{a}2}=10.25$ 。下列各组分的浓度相同, 其  $[\text{H}^+]$  由大至小的顺序为:

- A.  $\text{H}_3\text{PO}_4 > \text{H}_2\text{CO}_3 > \text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{HPO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^-$   
 B.  $\text{H}_3\text{PO}_4 > \text{H}_2\text{CO}_3 > \text{HCO}_3^- > \text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{HPO}_4^{2-}$   
 C.  $\text{H}_3\text{PO}_4 > \text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{H}_2\text{CO}_3 > \text{HPO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^-$   
 D.  $\text{H}_3\text{PO}_4 > \text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{HPO}_4^{2-} > \text{H}_2\text{CO}_3 > \text{HCO}_3^-$   
 E.  $\text{H}_3\text{PO}_4 > \text{H}_2\text{CO}_3 > \text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{HCO}_3^- > \text{HPO}_4^{2-}$

10. 等温等压下, 化学反应自发正向进行的判据是

- A.  $\Delta H - T\Delta S = 0$       B.  $\Delta H - T\Delta S > 0$       C.  $\Delta H - T\Delta S < 0$   
 D.  $\Delta G = 0$       E.  $\Delta G > 0$

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  $5d^9 6s^1$ , 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.  $\text{sp}^3$  杂化      B.  $\text{dsp}^2$  杂化      C.  $\text{sp}^3 \text{d}^2$  杂化  
 D.  $\text{d}^2 \text{sp}^3$  杂化      E.  $\text{sp}$  杂化

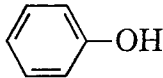
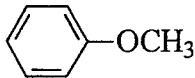
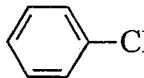
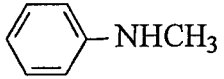
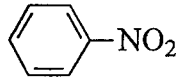
15. 对于基态原子中的电子来说, 下列组合的量子数中, 不可能存在的是:

- A.  $n=3, l=2, m=+2, m_s=+1/2$       B.  $n=4, l=0, m=-1, m_s=-1/2$   
 C.  $n=5, l=3, m=+1, m_s=+1/2$       D.  $n=6, l=3, m=-1, m_s=+1/2$   
 E.  $n=6, l=0, m=0, m_s=-1/2$

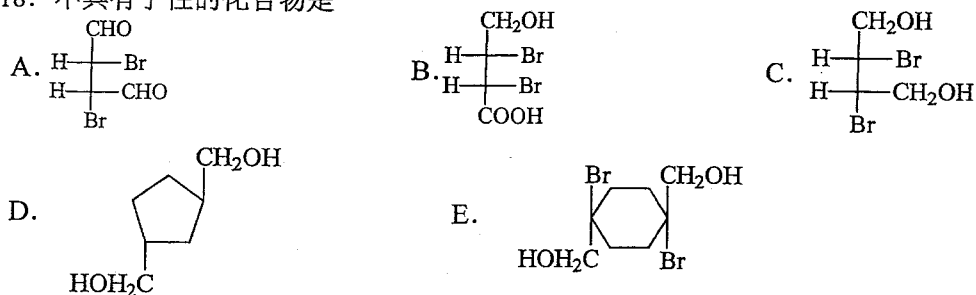
16. 下列体系中既存在 p- $\pi$  共轭又有  $\sigma$ - $\pi$  超共轭的是

- A.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}^+\text{CH}_3$       B.  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$       C.  $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Br}$   
 D.  $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}_2$       E.  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{CH}_2^+$

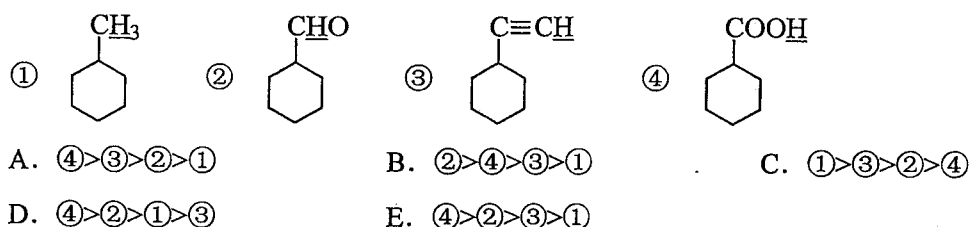
17. 在弱酸性条件下, 能够与氯化重氮苯发生偶联反应的化合物是

- A.       B.       C.   
 D.       E. 

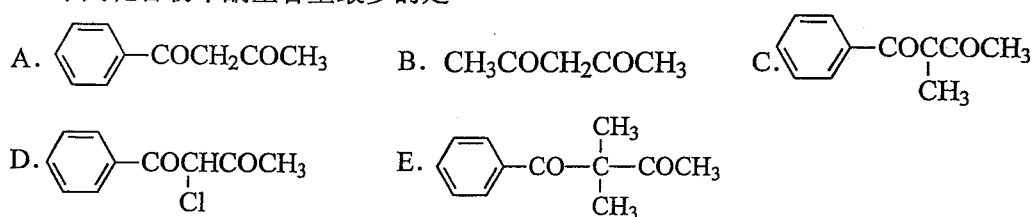
18. 不具有手性的化合物是



19. 下列化合物中，下划线质子的化学位移值  $\delta$  由大到小的顺序是



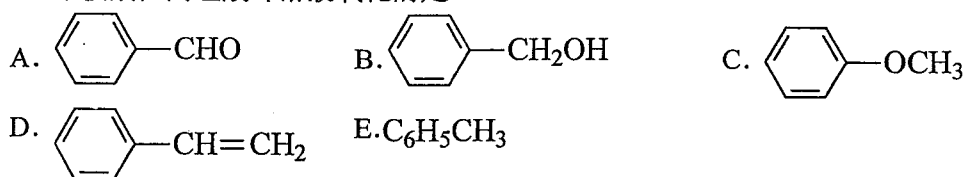
20. 下列化合物中酮型含量最多的是



21. 用格氏试剂法合成化合物  $\text{CH}_3-\text{C}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{C}_3\text{H}_7$  的方法有

- A. 1 种      B. 2 种      C. 3 种      D. 4 种      E. 5 种

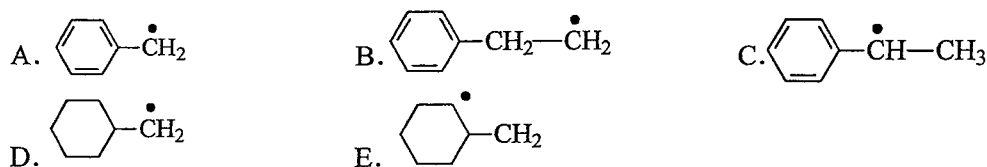
22. 难被酸性高锰酸钾溶液氧化的是



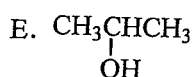
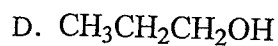
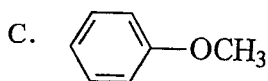
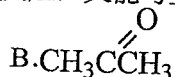
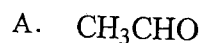
23. 下列分子式中有芳香性的是



24. 下列自由基中最稳定的是



25. 下列化合物中既能发生碘仿反应，又能与金属钠反应放出  $H_2$  的是



二. 填空题 (共 40 分) 请把答案写在答题纸上, 标明题号。

1. 用 Gibbs 自由能变化可以判断化学反应的方向, 下表是温度影响反应自发方向, 请按所示格式完成下表: (4 分)

$\Delta_r H$	$\Delta_r S$	$\Delta_r G$	$T$	反应方向
-	-		低温	
-	-			逆向进行
+	+		低温	
		-	高温	正向进行

2. 按所示格式填写下表: (6 分)

原子序数	价层电子排布	周期	族	区
42				
	$5d^3 6s^2$			
	$6s^2 6p^3$	六	VA	

3.  $PCl_3$ 、 $CO_3^{2-}$ 、 $BrF_3$  及  $ICl_4^-$  的空间构型分别是 \_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_。(4 分)

4.  $O_2$  的分子轨道排布式为 \_\_\_\_\_,  $O_2^-$ 、 $O_2^{2-}$  及  $O_2^+$  的稳定性大小为 \_\_\_\_\_, 磁性为 \_\_\_\_\_。(4 分)

5. 已知  $\varphi^\theta (MnO_4^-, H^+/Mn^{2+}) = 1.507 V$ ,  $\varphi^\theta (O_2, H^+/H_2O_2) = 0.695 V$ 。若将此两电对组成原电池, 则正极的电极反应式为 \_\_\_\_\_, 负极的电极反应式为 \_\_\_\_\_, 电池组成为 \_\_\_\_\_。(4 分)

6. 四氰合锰(II)酸六氨合铬(III)的化学式是 \_\_\_\_\_,  $[Co(ONO)(NH_3)_5]Cl_2$  的化学名为 \_\_\_\_\_。(2 分)

7. 从反应机理上讲, 苯环的烷基化反应属于\_\_\_\_(1)\_\_\_\_反应; 用 2,4-二硝基苯肼检验丙酮的反应属于\_\_\_\_(2)\_\_\_\_反应; 甲苯的侧链卤代反应属于\_\_\_\_(3)\_\_\_\_反应. (3 分)

8.  $\begin{array}{c} \text{CHO} \\ | \\ \text{---} \\ | \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$  与  $\begin{array}{c} \text{CHO} \\ | \\ \text{---} \\ | \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$  属于\_\_\_\_(4)\_\_\_\_异构;  $\begin{array}{c} \text{CHO} \\ | \\ \text{---} \\ | \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$  与  $\begin{array}{c} \text{CHO} \\ | \\ \text{---} \\ | \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$  属于\_\_\_\_(5)\_\_\_\_异构. (2 分)

9. 水杨酸的化学结构式是\_\_\_\_(6)\_\_\_\_, 水杨酸和\_\_\_\_(7)\_\_\_\_反应可制备一种常见解热镇痛药物\_\_\_\_(8)\_\_\_\_, 可用\_\_\_\_(9)\_\_\_\_方法纯化该药物, 可用\_\_\_\_(10)\_\_\_\_溶液检验该化合物的纯度. (5 分)

10. 乙醚是实验室常用试剂, 在实验室久置之后使用需用\_\_\_\_(11)\_\_\_\_检验是否存在过氧化物, 若有过氧化物可用\_\_\_\_(12)\_\_\_\_除去; 乙醚常用作格氏反应的溶剂, 使用前需用\_\_\_\_(13)\_\_\_\_进行无水处理. (3 分)

11. 鉴别丙酮和 2,4-戊二酮的可用试剂是\_\_\_\_(14)\_\_\_\_; 鉴别苹果酸和丙氨酸的常用试剂是\_\_\_\_(15)\_\_\_\_; 鉴别麦芽糖和蔗糖的常用试剂是\_\_\_\_(16)\_\_\_\_. (3 分)

### 三、简答题 (25 分)

1. 写出难溶强电解质  $A_mB_n$  的沉淀溶解平衡反应式以及其溶度积  $K_{sp}$  表达式(用平衡浓度表示)。若  $m=2, n=1$ , 写出由  $K_{sp}$  求溶解度  $s$  的计算式. (5 分)

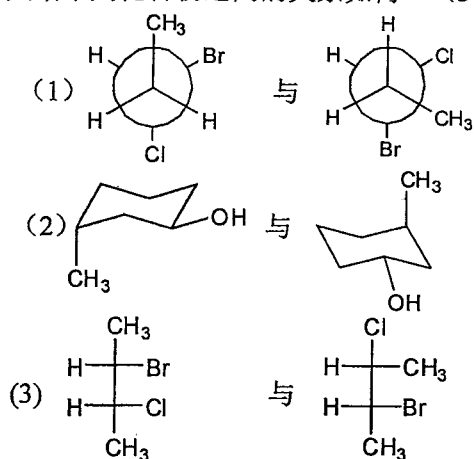
2. 已知  $[\text{CoY}]$ 、 $[\text{FeY}]$ 、 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  的  $\lg K_s$  分别为 36.0、26.2、64.0、42.0, 试用晶体场理论解释为什么  $\text{Co}^{3+}$  的配合物比  $\text{Fe}^{3+}$  的配合物稳定? (原子序数 Co 为 27, Fe 为 26). (5 分)

3. 有一白色固体 A, 溶于热水得无色溶液 B。在溶液 B 中加入  $\text{AgNO}_3$  溶液, 有白色沉淀 C 析出。C 溶于氨水得无色溶液 D, 用  $\text{HNO}_3$  酸化此溶液又析出白色沉淀 C。溶液 B 与  $\text{H}_2\text{S}$  作用生成黑色沉淀 E。在溶液 B 中加入适量 2 mol/L 的 NaOH 溶液, 有白色沉淀 F 析出, 若继续加入 NaOH 溶液, 则白色沉淀溶解, 得无色溶液 G。在溶液 G 中加入 NaOCl 溶液有棕黑色沉淀 H 析出, 沉淀 H 与热浓 HCl 作用有黄绿色气体 I 产生。用分子式写出上述各种字母表示的物质. (5 分)

4. 如何排列三种硝基酚的熔点由高到低的顺序? 如何排列苯酚、2,4-二硝基苯酚和 2,4,6-三硝基苯酚的酸性由强到弱的顺序? 给出合理的解释 (4 分)

5. 选择保护基团的原则是什么? (3 分)

6. 判断下列化合物之间的关系如何? (3 分)



#### 四、综合题 (60 分)

- 称取某一品牌的奶粉样品 1.126 g, 经消化处理, 将其中的氮全部转化为铵盐, 然后加入过量 NaOH 溶液, 加热, 将  $\text{NH}_3$  蒸馏出来, 用  $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.1265 \text{ mol/L}$  的硫酸标准溶液 25.00ml 吸收。过量的硫酸用 NaOH 标准溶液滴定, 消耗 12.55ml。另取上述的硫酸标准溶液 10.00ml, 直接用此 NaOH 标准溶液滴定, 用去 22.25ml。
  - 写出: a. 加入 NaOH 进行蒸馏; b. 用  $\text{H}_2\text{SO}_4$  吸收; c. 用 NaOH 标准溶液滴定时的三个化学反应方程式;
  - 计算该样品中 N 的质量分数; (N 的原子量=14.0067)
  - 若以蛋白质% =  $\text{N}\% \times 6.25$  计算, 则该奶粉样品含蛋白质的百分含量为多少?
  - 为何用 6.25 乘以 N% 来算蛋白质%? (10 分)
- 将纯品氯霉素 ( $M_r = 323.15$ ) 配成  $2.00 \times 10^{-2} \text{ g/L}$  的溶液, 在波长 278nm 处, 用 1.00cm 吸收池测得溶液的吸光度为 0.614, 求氯霉素的摩尔吸光系数 ( $\epsilon_{278}$ )。现要制备氯霉素的标准曲线, 使吸光度落在 0~1.2 范围内并且共有 5 个数据点。今有 1.00 g/L 的氯霉素标准储备液, 应如何配制这一标准系列 (设测定液体积为 25ml)? (8 分)
- 某药物反应为一级反应。在体温  $37^\circ\text{C}$  时, 从 200mg 分解至 5mg 时需 8 小时。求该药物 (1) 速率常数; (2) 半衰期; (3) 如服用此药 3 片, 每片 50mg, 问在胃中停留多久可分解去 100mg? (9 分)
- 现要配制 1 L pH = 7.40 的磷酸盐生理缓冲液, 要求此溶液在经过一化学反应生成 50 mmol 的  $\text{H}^+$  后其 pH 仍不低于 7.00。问缓冲溶液中的  $c(\text{NaH}_2\text{PO}_4)$  和  $c(\text{Na}_2\text{HPO}_4)$  至少各应为多少 mol/L? (已知  $\text{H}_3\text{PO}_4$ :  $\text{p}K_{a1}=2.12$ ,  $\text{p}K_{a2}=7.21$ ,  $\text{p}K_{a3}=12.36$ ) (9 分)
- 用简单的化学方法区别苯酚、苯甲醛、苯甲酸和苯乙酮, 请预测它们的红外光谱图差异。 (8 分)
- 化合物 A ( $\text{C}_7\text{H}_{12}$ ) 在酸性  $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{O}$  中加热回流生成化合物 B ( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ ), A 与 HCl 作用得化合物 C ( $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{Cl}$ ), C 在  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  溶液中反应的化合物 D ( $\text{C}_7\text{H}_{12}$ ), D 用  $\text{O}_3$  氧化后再用  $\text{Zn}/\text{H}_2\text{O}$  还原的化合物 E ( $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$ ), 化合物 E 即可与 Tollens 试剂反应, 又可  $\text{I}_2/\text{NaOH}$  溶液反应, 试写出 A、B、C、D、E 的结构式。 (5 分)

7. 丙烯合成 4-甲基戊酸 (6 分)

8. 写出下面反应的机理 (5 分)

