

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)

- 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. 0.1mg ; B. 20mg ; C. 100mg ; D. 200mg ; E. 100g .
- 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
- 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. 土的宁($\text{p}K_{\text{b}1} = 6.0, \text{p}K_{\text{b}2} = 11.7$)
E. 麻黄碱($\text{p}K_{\text{b}} = 4.63$)
- 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 ΔH 值越正 B. 反应的 ΔG 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
- 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. Na_3PO_4 B. K_2SO_4 C. $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ D. CaCl_2 E. AlCl_3
- 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。
- 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
- 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. K_2HPO_4 B. Na_3PO_4 C. Na_2HPO_4 D. NaH_2PO_4 E. H_3PO_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 H_3PO_4 的 $\text{p}K_{\text{a}1}=2.12$, $\text{p}K_{\text{a}2}=7.21$, $\text{p}K_{\text{a}3}=12.67$, H_2CO_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 μ 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. sp^3 杂化 B. dsp^2 杂化 C. $\text{sp}^3 \text{d}^2$ 杂化
 D. $\text{d}^2 \text{sp}^3$ 杂化 E. sp 杂化

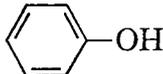
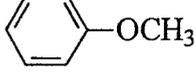
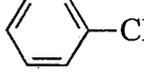
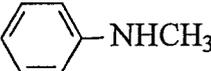
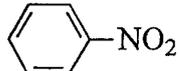
15. 对于基态原子中的电子来说, 下列组合的量子数中, 不可能存在的是:

- 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. $n=6, l=0, m=0, m_s=-1/2$

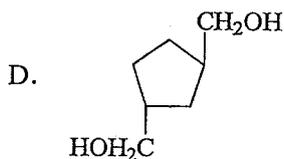
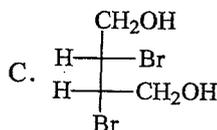
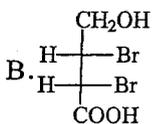
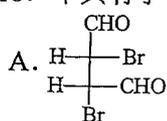
16. 下列体系中既存在 $\text{p}-\pi$ 共轭又有 $\sigma-\pi$ 超共轭的是

- A. $\text{CH}_3\text{CH}_2\overset{+}{\text{C}}\text{HCH}_3$ 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. $\text{C}_6\text{H}_5-\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$

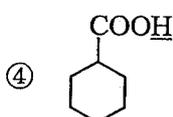
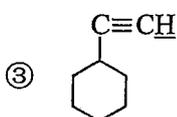
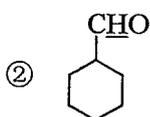
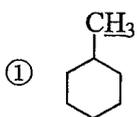
17. 在弱酸性条件下, 能够与氯化重氮苯发生偶联反应的化合物是

- 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 δ 由大到小的顺序是



A. ④>③>②>①

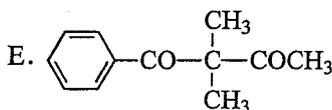
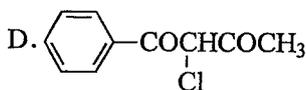
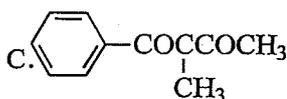
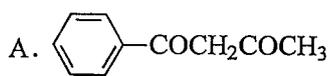
B. ②>④>③>①

C. ①>③>②>④

D. ④>②>①>③

E. ④>②>③>①

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 $\text{CH}_3-\overset{\text{C}_2\text{H}_5}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}-\text{C}_3\text{H}_7$ 的方法有

A. 1种

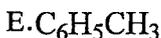
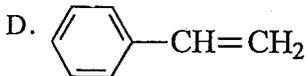
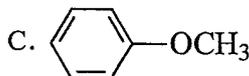
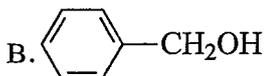
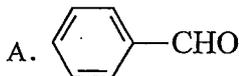
B. 2种

C. 3种

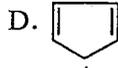
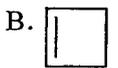
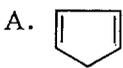
D. 4种

E. 5种

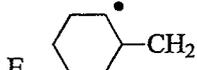
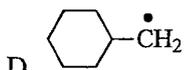
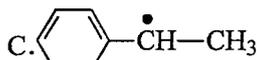
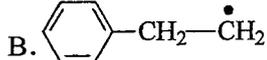
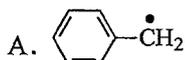
22. 难被酸性高锰酸钾溶液氧化的是



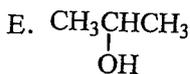
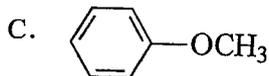
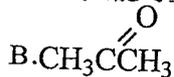
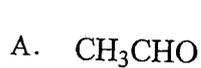
23. 下列分子式中有芳香性的是



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	

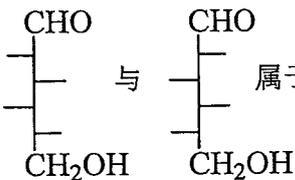
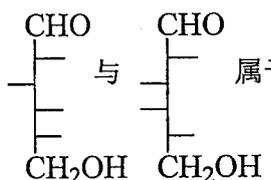
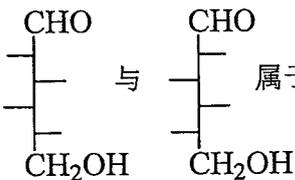
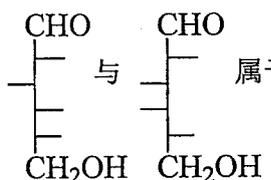
3. PCl_3 、 CO_3^{2-} 、 BrF_3 及 ICl_4^- 的空间构型分别是 _____、_____、_____、_____。(4 分)

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 $\varphi^\ominus (MnO_4^-, H^+/Mn^{2+}) = 1.507 V$, $\varphi^\ominus (O_2, H^+/H_2O_2) = 0.695 V$ 。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 _____, 电池组成式为 _____。(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.  与  属于____(4)____异构;  与  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)

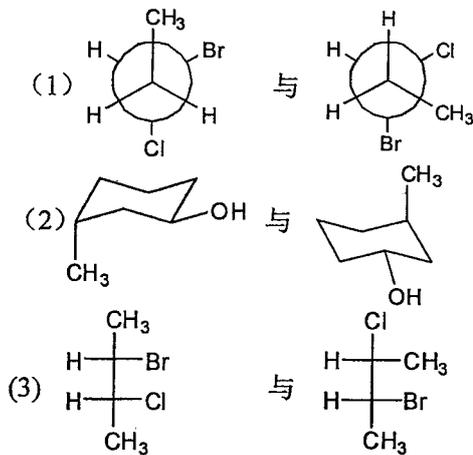
2. 已知 $[CoY]^-$ 、 $[FeY]^-$ 、 $[Co(CN)_6]^{3-}$ 、 $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 的 $\lg K_s$ 分别为 36.0、26.2、64.0、42.0, 试用晶体场理论解释为什么 Co^{3+} 的配合物比 Fe^{3+} 的配合物稳定? (原子序数 Co 为 27, Fe 为 26). (5分)

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 $AgNO_3$ 溶液, 有白色沉淀 C 析出. C 溶于氨水得无色溶液 D, 用 HNO_3 酸化此溶液又析出白色沉淀 C. 溶液 B 与 H_2S 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 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 H_2SO_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 (ϵ_{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°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 $\text{pH} = 7.40$ 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 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 H_3PO_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 (C_7H_{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 (C_7H_{12}), D 用 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 I_2/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)

