

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: 654

科目名称: 化学综合

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2分, 共80分)

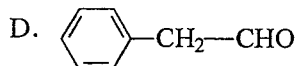
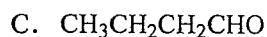
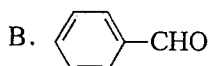
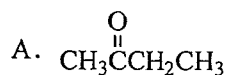
1. 用半透膜将 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 蔗糖溶液和 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl溶液隔开时, 将会发生的现象是:
A. 水分子从NaCl溶液向蔗糖溶液渗透 B. 水分子从蔗糖溶液向NaCl溶液渗透
C. 互不渗透 D. 互相渗透
2. 下列物质中只能作酸的是:
A. CO_3^{2-} B. Cl^- C. H_2PO_4^- D. NH_4^+
3. 下列化合物中可作为有效螯合剂的是:
A. $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ B. NH_3 C. CH_3COOH D. $\text{HO}-\text{OH}$
4. 在醋酸溶液中, 加入下列物质, 会使醋酸的解离度降低的是:
A. NaCl B. HCl C. KNO_3 D. CaCl_2
5. $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2PO_4^- 与 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HPO_4^{2-} 等体积混合, 混合后溶液的pH为:
(H_3PO_4 $\text{p}K_{a1}=2.12$ $\text{p}K_{a2}=7.20$ $\text{p}K_{a3}=12.67$)
A. 2.12 B. 6.50 C. 7.20 D. 12.67
6. 下列溶液中, 不是缓冲溶液的是:
A. $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HAc与 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH等体积混合
B. $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl等体积混合
C. $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2HPO_4 与 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl等体积混合
D. $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HAc与 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH等体积混合
7. 298K时, 1升水能溶解 $2.0 \times 10^{-12} \text{ mol}$ 的 $\text{Sn}(\text{OH})_4$, $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 的 K_{sp} 是:
A. 4×10^{-24} B. 3.2×10^{-59} C. 8.2×10^{-57} D. 2.0×10^{-23}
8. H_2O 分子中中心原子的杂化类型为:
A. sp B. sp^2 C. sp^3 D. sp^3d
9. 对于基态原子的电子来说, 下列组合的量子数中不可能存在的是:
A. 3, 1, 1, $-1/2$ B. 2, 1, -1, $+1/2$ C. 3, 3, 0, $+1/2$ D. 4, 3, -3, $-1/2$
10. 在定量分析中, 精密度与准确度之间的关系是:
A. 精密度高, 准确度必然高。 B. 准确度高, 精密度必然高。
C. 精密度是保证准确度的前提。 D. 准确度是保证精密度的前提。
11. 下列数据中有效数字的位数为4位的是:
A. $[\text{H}^+]=0.0030 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ B. $[\text{OH}^-]=3.005 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ C. $\text{pH}=10.53$ D. $m(\text{Ca}^{2+})=1.4032 \text{ g}$
12. 硼砂($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)作为基准物质用于标定盐酸溶液的浓度, 若事先将其置于干燥器中保存, 则对所标定的盐酸溶液浓度结果的影响是:

考试完毕, 试题和草稿纸随答题纸一起交回。

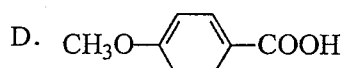
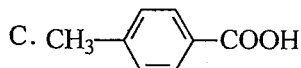
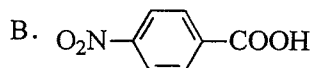
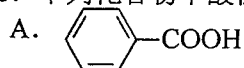
第1页 共8页

- A. 偏高 B. 偏低 C. 无影响 D. 不能确定
13. 非水滴定法测定下列物质, 宜选用碱性溶剂的是:
A. 苯酚 B. 醋酸钠 C. 吡啶 D. 乳酸钠
14. 间接碘量法中, 加入淀粉指示剂的适宜时间是:
A. 滴定开始前 B. 滴定刚开始后
C. 滴定接近终点时 D. 滴定至红棕色褪尽至无色时
15. 已知 KMnO_4 的相对分子质量为158.04, $\epsilon_{545\text{ nm}}=2.2 \times 10^3$ 。今在545 nm处, 用3.00 cm吸收池测量质量浓度为0.0020%的 KMnO_4 溶液, 其透光率应是:
A. 15% B. 83% C. 25% D. 53%
16. 下列说法错误的是:
A. 色谱法能将样品组分分离的根本原因是各组分的分配系数不同
B. 用纸色谱分离时, 样品中极性小的组分 R_f 值大
C. 用反相分配薄层时, 样品中极性小的组分 R_f 值小
D. 用离子交换色谱时, 样品中高价离子先被洗脱下来
17. 在荧光分析法中, 一般要在与入射光垂直的方向上观察荧光强度, 这是由于:
A. 荧光强度比透射光强度大 B. 荧光发射波长比透射光波长长
C. 荧光是向各个方向发射的, 这样可减少透射光的影响
D. 只有在与入射光垂直的方向上才有荧光
18. 当热由体系传给环境时, 体系的焓将:
A. 增加 B. 减少 C. 不变 D. 不一定
19. NaNO_3 和过量 KCl 溶于水, 构成盐水溶液和水蒸气的相平衡体系, 独立组分数 C 和自由度 f 分别为:
A. $C=4, f=3$ B. $C=3, f=3$ C. $C=4, f=2$ D. $C=3, f=2$
20. 某化学反应, 反应物消耗四分之三所需的时间是它消耗二分之一所需时间的两倍, 则反应级数为:
A. 零级 B. 一级 C. 二级 D. 三级
21. 常温常压下, 将一玻璃毛细管插入汞槽中, 气温降低时, 毛细管中的汞面将:
A. 上升 B. 下降 C. 不变 D. 不能确定
22. 对弯曲页面所产生的附加压力:
A. 一定大于零 B. 一定小于零 C. 一定等于零 D. 一定不等于零
23. 电渗现象说明:
A. 胶体粒子是电中性的 B. 胶体粒子是带电的
C. 分散介质是带电的 D. 分散介质是电中性的
24. 对于带正电荷的 AgI 溶胶, 下列物质聚沉能力最强的是:
A. KBr B. KCl C. K_2SO_4 D. $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
25. 室温下能与硝酸银的氨水溶液作用生成白色沉淀的是:
A. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ B. $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ C. $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$ D. $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$
26. 与 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{Br} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{Br} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 构型相同的是:
A. $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{Br}-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{Br} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ B. $\begin{array}{c} \text{Br} \\ | \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{Br} \end{array}$ C. $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{Br} \\ | \\ \text{Br}-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ D. $\begin{array}{c} \text{Br} \\ | \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{Br}-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$

27. 下列化合物中与 Tollens 试剂反应, 但不与 Benedict 试剂反应的是:



28. 下列化合物中酸性最强的是:



29. 化合物 的 ^1H NMR 谱会出现几组不同的信号?

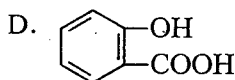
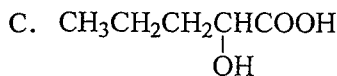
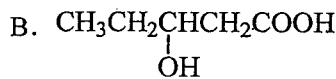
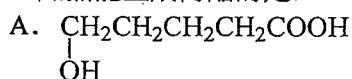
A. 6 组

B. 5 组

C. 4 组

D. 3 组

30. 加热能生成内酯的是:



31. 最容易发生硝化反应的是:

A. 苯

B. 氯苯

C. 硝基苯

D. 甲苯

32. 不能与烯烃发生亲电加成反应的试剂是:

A. HCl

B. HBr

C. H_2SO_4

D. HCN

33. 与金属钠反应最快的醇是:

A. 2-甲基-2-丁醇

B. 乙醇

C. 正丙醇

D. 2-丁醇

34. 乙苯在铁粉催化下与氯气的反应属于:

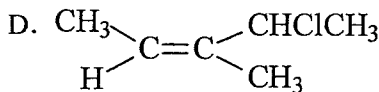
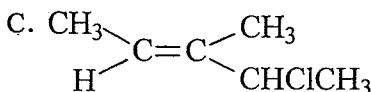
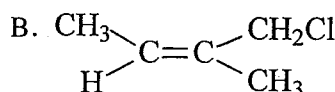
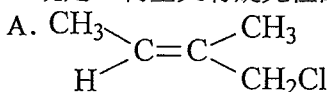
A. 自由基取代反应

B. 自由基加成反应

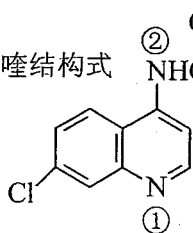
C. 亲电取代反应

D. 亲电加成反应

35. 既是 Z 构型又有旋光性的化合物是:



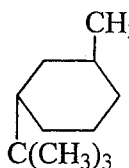
36. 抗疟药氯喹结构式 中 3 个 N 原子碱性由大至小的顺序是:

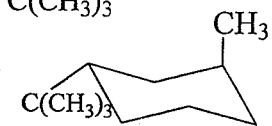
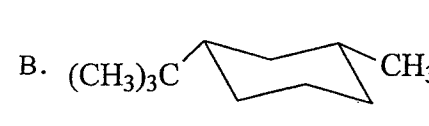
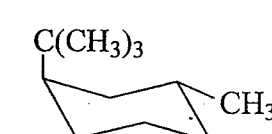
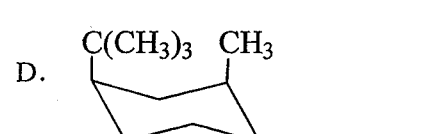


- A. ③>②>① B. ③>①>② C. ①>②>③ D. ②>①>③

37. 下列自由基中最稳定的是:


- A. $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ B. $\text{CH}_3-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$
 C. $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$ D. $\text{CH}_3-\dot{\text{C}}\text{H}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$

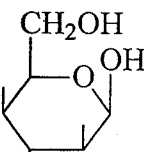
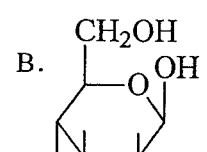
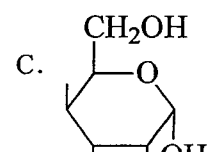
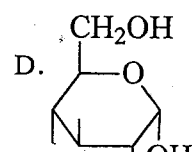
38.  最稳定的构象式是:

- A.  B. 
 C.  D. 

39. 既能与 Tollens 试剂反应, 又能发生碘仿反应的是:

- A. $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_3$ B. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ C. $\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$ D. CH_3CHO

40.  的 Haworth 式是:

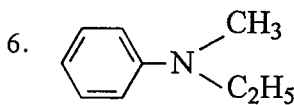
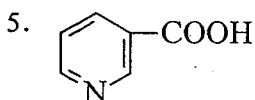
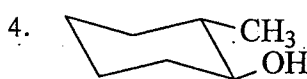
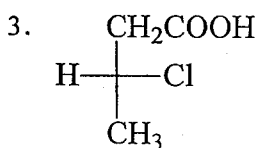
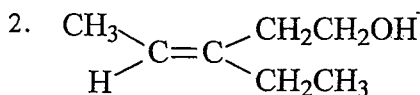
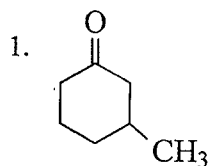
- A.  B. 
 C.  D. 

二、填空题 (每空 1 分, 共 15 分)

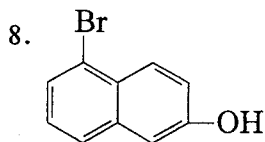
1. 化合物 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 中 S 的氧化值是 (1) _____。
 2. 配合物 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ 应命名为 (2) _____。
 3. 反应速率与反应物浓度无关的是 (3) _____ 级反应。
 4. 已知质量摩尔浓度为 $0.585 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的草酸 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) 溶液, 密度是 $1.022 \text{ kg}\cdot\text{L}^{-1}$, 其物质的量浓度是 (4) _____ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。
 5. 基态原子的电子排布要遵守三条规律, 若将电子排布式 $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1$ 则违背了其中的 (5) _____。
 6. 某碱液可能含有 NaOH 、 NaHCO_3 、 Na_2CO_3 中的一种或几种。取适量该碱液先用 HCl 标准溶液滴定至酚酞变色, 消耗 HCl 溶液 $V_1 \text{ mL}$ ($V_1 \neq 0$), 继续以甲基橙为指示剂滴定, 又消耗 HCl 溶液 $V_2 \text{ mL}$ ($V_2 \neq 0$)。若 $V_1 < V_2$, 则该碱液的组成是: (6) _____。若 $V_1 > V_2$, 则该碱液的组成是: (7) _____。

7. 在气相色谱法中, 为改善宽沸程样品的分离常采用 (8) 的方法; 在高效液相色谱法中, 为改善组分性质差异较大样品的分离常采用 (9) 的方法。
8. 对于多元酸的滴定, 判断某一级解离出的 H^+ 可被准确滴定的条件是: (10)。
9. 某反应速率常数 $k=2.31 \times 10^{-2} s^{-1} \cdot dm^3 \cdot mol^{-1}$, 初始浓度为 $1.0 mol \cdot dm^{-3}$, 则其反应半衰期 $t_{1/2} =$ (11)。
10. 以 KI 为稳定剂的 AgI 水溶胶, 其结构为 (12)。
11. 泡沫的分散相为 (13)。
12. 液体在能被它完全润湿的毛细管中上升到高度 (14) 毛细管半径。
13. 朗谬尔 (Langmuir) 理论最重要的基本假设是 (15)。

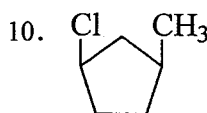
三、命名或按要求写结构 (每题 1 分, 共 10 分)



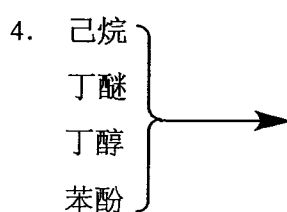
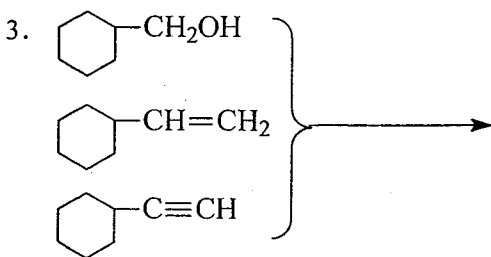
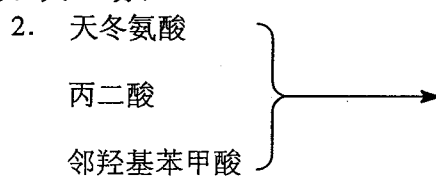
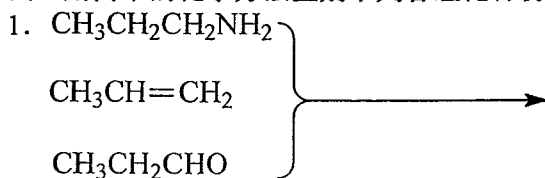
7. 亮氨酸在 pH=2 缓冲溶液中的主要离子形式



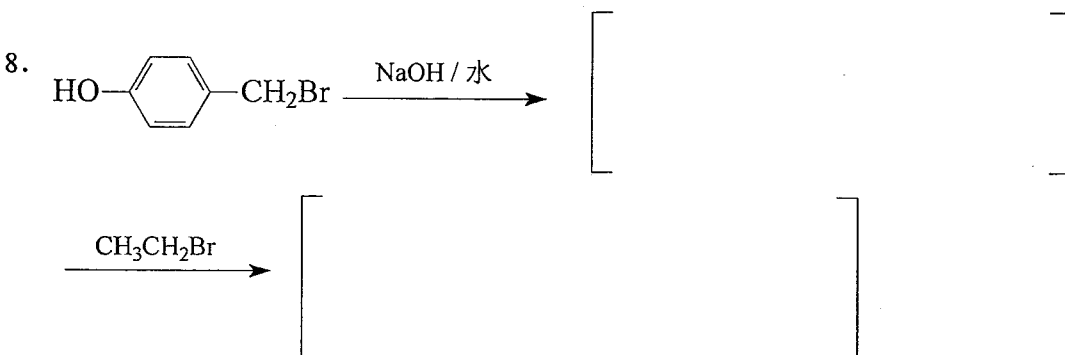
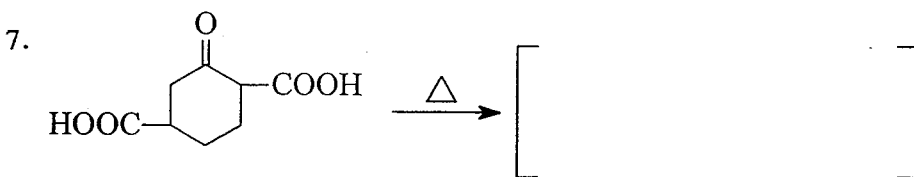
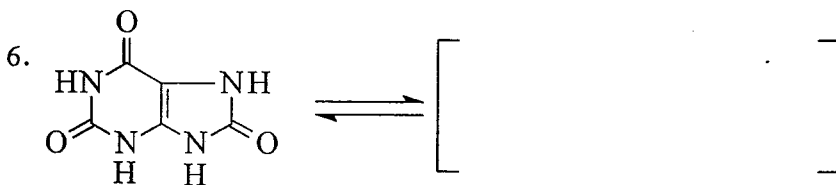
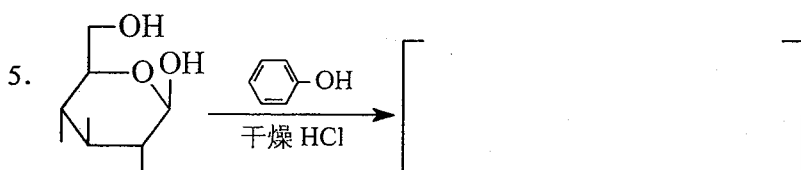
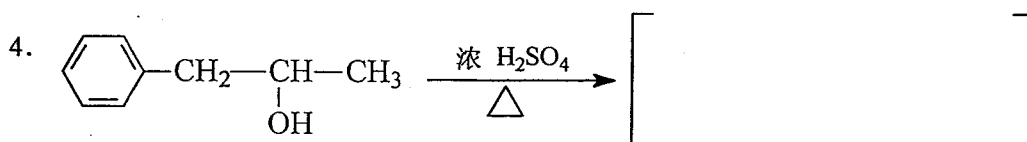
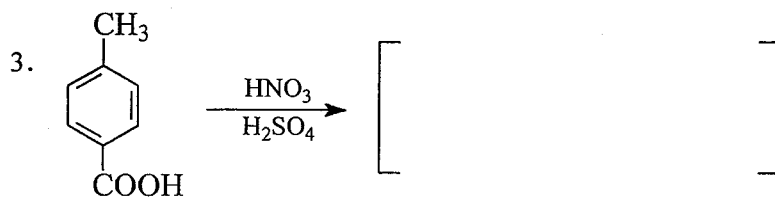
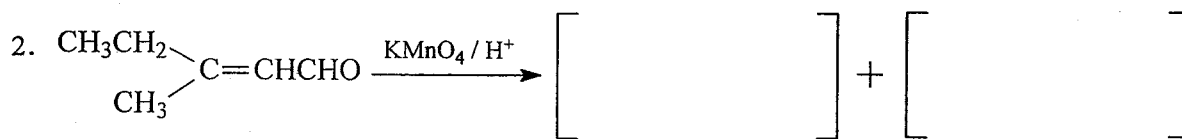
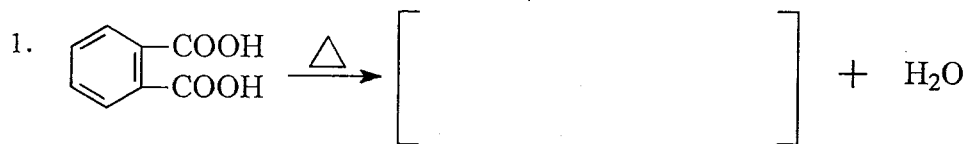
9. 3-氯丙醇最稳定的构象
(绕 C_2-C_3 键轴旋转的 Newman 投影式)



四、用简单的化学方法鉴别下列各组化合物 (每题 5 分, 共 20 分)

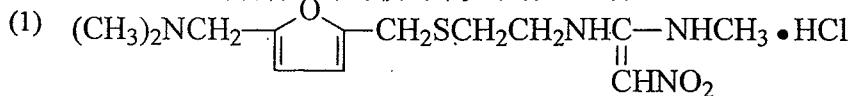


五、完成反应式（每空 2 分，共 20 分）请把答案按顺序写在答题纸上，并标明题号。

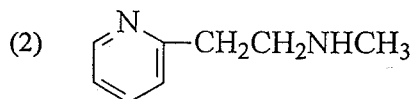


六、简答题 (共 70 分)

1. 已知 $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ 的磁距为 $3.8 \text{ A (J} \cdot \text{T}^{-1})$ ，用价键理论预测 $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ 的杂化类型，它属内轨还是外轨配离子？并指出其配合物的空间构型。(6 分)
2. A 为第四周期元素， A^{2+} 离子颜色为蓝色，遇 NaOH 生成蓝色沉淀，加过量氨水后沉淀消失。写出 A 的中文名称和元素符号，核外电子排布式、A 在元素周期表中所处的周期和族。(8 分)
3. 写出 AlCl_3 、 SiCl_4 、 PCl_3 分子中的中心原子的杂化类型，并预测其分子的空间构型。(6 分)
4. 已知枸橼酸($\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) $K_{a1}=8.7 \times 10^{-4}$ 、 $K_{a2}=1.8 \times 10^{-5}$ 、 $K_{a3}=4.0 \times 10^{-6}$ 。顺丁烯二酸 $K_{a1}=1.0 \times 10^{-2}$ 、 $K_{a2}=5.5 \times 10^{-7}$ 。这两种酸能否用 NaOH 溶液直接滴定？(假设酸及滴定剂的浓度均为 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。如果能直接滴定，各自会产生几个滴定突跃？(8 分)
5. 某分子式为 $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$ 的化合物，其 IR 主要吸收峰如下： 3355 cm^{-1} (宽峰)、 $3100 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ (三个尖锐吸收带 3080 、 3060 、 3030 cm^{-1})、 2935 cm^{-1} 、 2855 cm^{-1} 、 1615 cm^{-1} 、 1500 cm^{-1} 、 1460 cm^{-1} 、 1050 cm^{-1} (强吸收带)、 750 cm^{-1} 、 700 cm^{-1} 。试推测其结构，并解释峰归属。(12 分)
6. 简述熵增原理。(5 分)
7. 水的三相点是否就是水的冰点？为什么？(5 分)
8. 试述高分子溶液与溶胶的区别。(5 分)
9. 过饱和蒸气、过饱和溶液、过冷液体都属于亚稳状态。试述什么叫做亚稳状态？它与表面现象有何关系？(5 分)
10. 写出下列药物所含杂环母核的中文名称。(4 分)



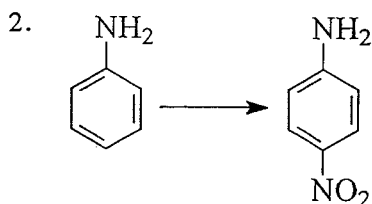
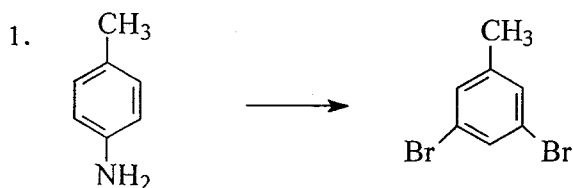
治疗胃溃疡药雷尼替丁



治疗脑血管病药倍他司汀

11. 丙酮 (沸点 56°C) 是实验室常用的有机溶剂，试用反应式表示它的两个化学性质。(6 分)

七、合成题 (每题 6 分, 共 12 分)



八、推结构题 (不必写推导过程) (共 18 分)

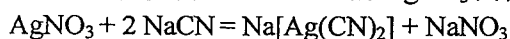
1. 某未知物 A 与 Fehling 试剂无反应, 与 2,4-二硝基苯肼反应可得一黄色固体。A 与氰化钠和硫酸反应得化合物 B(C_5H_9ON), A 在铂的存在下被氢气还原为化合物 C, C 有旋光性。试写出 A、B 的结构式及 C 的两个对映体。(8 分)

2. 分子式为 C_5H_{10} 的 A、B、C、D、E 五种化合物, A、B、C 三个化合物都可加氢生成异戊烷, A 和 B 与浓 H_2SO_4 加成水解后得到同一种叔醇。而 B 和 C 经硼氢化-氧化水解得到不同的伯醇, 化合物 D 不与 $KMnO_4$ 反应, 也不与 Br_2 加成, D 分子中氢原子完全相同。E 不与 $KMnO_4$ 反应, 但可与 Br_2 加成得到 3-甲基-1,3-二溴丁烷。试写出 A、B、C、D、E 的结构式。(10 分)

九、计算题 (共 55 分)

1. (10 分) 某反应从 $27^\circ C$ 升到 $37^\circ C$ 时, 反应速率为原来的 2 倍, 试计算: (1) 该反应的活化能 E_a 。(2) 如该反应从 $127^\circ C$ 升到 $137^\circ C$, 反应速率为原来的几倍?

2. (10 分) 在 $1\text{ L } 0.3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $NaCN$ 溶液中加入 0.1 mol 的 $AgNO_3$ 固体, 发生如下反应:



其离子反应方程式为 $Ag^+ + 2CN^- = [Ag(CN)_2]^-$ 。

(1) 命名 $Na[Ag(CN)_2]$ 。

(2) 计算反应达到平衡时 Ag^+ 的浓度 (假设加入 $AgNO_3$ 固体后溶液体积不变)。

(3) 将银片插入到该 $Na[Ag(CN)_2]$ 溶液中, 根据 Nernst 方程计算 Ag^+/Ag 电对的电极电位。

已知 $[Ag(CN)_2]^-$ 的 K_s 为 2.48×10^{20} , Ag^+/Ag 电对的标准电极电位为 0.7996 V 。

3. (10 分) 精密量取生理盐水 20.00 mL 于锥形瓶中, 加入纯的固体 $AgNO_3$ 0.8500 g , 过量 $AgNO_3$ 耗去 $0.1000\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NH_4SCN 溶液 18.20 mL 。

(1) 计算样品中 $NaCl$ 的质量分数 (以 $g/100\text{ mL}$) 表示 ($NaCl$ 相对分子质量=58.45, $AgNO_3$ 相对分子质量=170.0)

(2) 上述的滴定, 如果要改为用 $AgNO_3$ 标准溶液直接滴定 Cl^- , 那么选用的指示剂又是什么?

4. (12 分) 已知镉 (Cd) 与 EDTA 形成的配合物的稳定常数 $\lg K_{CdY} = 16.46$, EDTA 在 $pH = 3.0$ 时的酸效应系数 $\lg \alpha_{Y(H)} = 10.63$ 。

(1) 计算在 $pH = 3.0$ 时 CdY 的条件稳定常数 $\lg K'_{CdY}$ 。

(2) 若 Cd^{2+} 的滴定终浓度为 $10^{-2}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 问 $pH 3.0$ 时能否准确滴定 Cd ?

5. (13 分) 1 mol 苯在一个大气压下, 于沸点蒸发, 试计算:

(1) 体系的熵变; (2) 环境的熵变; (3) 整体的熵变; (4) 将蒸发的苯体积压缩为原来的三分之一, 产生的熵变是多少? 已知: $T_b(\text{苯}) = 353\text{ K}$, $\Delta H_m(\text{苯, 蒸发}) = 30.8\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。