

# 中山大学

## 二〇一一年攻读硕士学位研究生入学考试试题

科目代码: 658

科目名称: 综合化学

考试时间: 1月16日上午

### 考生须知

全部答案一律写在答题纸上, 答在试题纸上的不计分! 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 (每小题1分, 共30分)

- 关于提高分析准确度的方法, 以下描述正确的是:
  - 增加平行测定次数, 可以减小系统误差
  - 作空白试验可以估算出试剂不纯等因素带来的误差
  - 回收试验可以判断分析过程是否存在偶然误差
  - 通过对仪器进行校准减免偶然误差
- 能发生银镜反应的化合物是:
  - 糖原
  - 果糖
  - 纤维素
  - 蔗糖
- 经紫外线照射能形成抗佝偻病维生素的是:
  - 胆固醇
  - 黄体酮
  - 胆酸
  - 7-脱氢胆固醇
- 已知某对热不稳定的药物其受热分解反应的速率常数为  $0.462 \text{ min}^{-1}$ 。若该药物的初始浓度为  $0.250 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 则  $t_{1/2}$  为:
  - 0.271 min
  - 0.541 min
  - 1.50 min
  - 3.00 min
- 下列离子或原子半径大小顺序不正确的一组是:
  - $r(\text{Na}) > r(\text{Mg}) > r(\text{Al})$
  - $r(\text{F}^-) > r(\text{Na}^+) > r(\text{Li}^+)$
  - $r(\text{Cr}) > r(\text{Fe}) > r(\text{Ni})$
  - $r(\text{Ni}) > r(\text{Cu}) > r(\text{Zn})$
- 用  $\text{NaOH}$  标准溶液滴定混合酸 ( $\text{HCl} + \text{H}_3\text{PO}_4$ ) 时, 应有几个滴定突跃? (已知:  $\text{H}_3\text{PO}_4$  的  $K_{a1}=6.9 \times 10^{-3}$ ,  $K_{a2}=6.2 \times 10^{-8}$ ,  $K_{a3}=4.8 \times 10^{-13}$ )
  - 0
  - 1
  - 2
  - 3
- 用下列电解质聚沉硅酸溶胶, 聚沉效果最好的是:
  - $\text{AlCl}_3$
  - $\text{MgCl}_2$
  - $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
  - $\text{Na}_2\text{SO}_4$
- 已知:  $\text{Ni}(\text{s}) + 4\text{CO}(\text{g}) \rightarrow \text{Ni}(\text{CO})_4(\text{l})$ , 利用这一反应可以进行镍的提纯。即在较低温度下生成  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ , 然后在较高温度下使  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  分解生成纯镍。则对于  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  的合成反应:
  - $\Delta_r H_m < 0, \Delta_r S_m < 0$
  - $\Delta_r H_m > 0, \Delta_r S_m > 0$
  - $\Delta_r H_m < 0, \Delta_r S_m > 0$
  - $\Delta_r H_m > 0, \Delta_r S_m < 0$
- 对于 EDTA(Y) 配位滴定中的金属指示剂 In, 要求它与被测离子 M 形成的配合物  $\text{MIn}$  的条件稳定常数  $K'_{\text{Min}}$  为:
  - $> K'_{\text{MY}}$
  - $< 0.01 K'_{\text{MY}}$
  - $\geq 10^8$
  - $\geq 100 K'_{\text{MY}}$
- 将  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaH}_2\text{PO}_4$  溶液与  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_3\text{PO}_4$  溶液等体积混合, 则该混合溶液中  $\text{H}^+$  的浓度为:
  - $K_{a2}/K_{a3}$
  - $\sqrt{K_{a2}/K_{a3}}$
  - $\frac{1}{2}(K_{a2} + K_{a3})$
  - $\sqrt{K_{a2}K_{a3}}$

11. 已知:  $\varphi^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.771 \text{ V}$ ,  $\varphi^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0.151 \text{ V}$ ,  $\varphi^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.447 \text{ V}$ ,  $\varphi^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0.5355 \text{ V}$ , 则下列各组物质中哪一组能共存:

- $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Sn}^{2+}$
- $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Sn}^{4+}$
- $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Fe}$
- $\text{I}_2$  和  $\text{Sn}^{2+}$

12. 用  $\text{HCl}$  标准溶液 ( $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 滴定  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  溶液 ( $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 10 mL, 分别用甲基橙和酚酞作指示剂, 问两种指示剂变色时所用  $\text{HCl}$  的体积各为多少? (已知:  $\text{H}_3\text{PO}_4$  的  $K_{a1}=6.9 \times 10^{-3}$ ,  $K_{a2}=6.2 \times 10^{-8}$ ,  $K_{a3}=4.8 \times 10^{-13}$ )

- 均为 10 mL
- 10 mL, 20 mL
- 20 mL, 10 mL
- 10 mL, 30 mL

13. 安钠咖注射液中的咖啡因 ( $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_4$ ) 含量可用碘量法测定, 反应式如下:



则  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_4$  与  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  的物质的量之间关系为:

- $n(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_4) = n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$
- $n(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_4) = 2n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$
- $n(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_4) = 1/4 n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$
- $n(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_4) = 4n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$

14. 蛋白质由多肽链组成, 其基本单元中的酰胺键是由一氨基酸分子的氨基与另一氨基酸分子的羧基脱水反应而来。此酰胺键中的 N 和 C 原子采取的杂化方式分别为:

- $\text{sp}^3, \text{sp}^3$
- $\text{sp}^2, \text{sp}^2$
- $\text{sp}^3, \text{sp}^2$
- $\text{sp}^2, \text{sp}^3$

15. 在一个密闭的钟罩中有两杯水溶液, 甲杯中含 0.25 mol 蔗糖和 30 g 水, 乙杯中含 0.40 mol 蔗糖和 75 g 水, 在恒温下放置足够长时间后, 则:

- 甲杯液面降低, 乙杯液面升高
- 甲杯液面升高, 乙杯液面降低
- 甲杯、乙杯液面均无变化
- 甲杯、乙杯液面均升高

16. 在非水酸碱滴定中常使用高氯酸作标准溶液。标定此溶液的基准物质为:

- 苯甲酸
- 无水碳酸钠
- 硼砂
- 邻苯二甲酸氢钾

17. 在光度测定中, 对参比溶液的选择原则, 哪个是不正确的?

- 若仅为待测物有吸收, 可选用纯溶剂
- 若待测物、显色剂等试剂有吸收, 可选用不加待测液而其它试剂都加的空白溶液
- 若待测物、显色剂等试剂都有吸收, 可选择它们都加的空白溶液
- 若未显色的待测液有吸收而其它试剂无吸收, 可选用不加试剂的待测液作参比

18. 在氧化还原滴定中, 若  $n_1=n_2=1$ , 要使化学计量点时反应的完全程度达到 99.9%, 则两个电对的条件电位的最小差值为:

- 0.354 V
- 0.266 V
- 0.177 V
- 0.059 V

19. 常量组分分析时, 试样质量一般为:

- $> 10.0 \text{ g}$
- $> 1.0 \text{ g}$
- $> 0.1 \text{ g}$
- $> 0.01 \text{ g}$

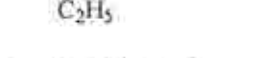
20. 两组数据进行显著性检验的基本步骤是:

- 可疑数据的取舍  $\rightarrow$  精密度检验  $\rightarrow$  准确度检验
- 可疑数据的取舍  $\rightarrow$  准确度检验  $\rightarrow$  精密度检验
- 精密度检验  $\rightarrow$  可疑数据的取舍  $\rightarrow$  准确度检验
- 精密度检验  $\rightarrow$  准确度检验  $\rightarrow$  可疑数据的取舍

21. 对于在密闭容器中发生的可逆反应:  $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ , 温度为  $620^\circ\text{C}$  时,  $K^\theta = 2.6$ 。若反应初始时只有  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CO}$  且两者分子数之比为 4:1, 则当达到平衡时,  $\text{CO}$  的转化率为:

- 90%
- 60%
- 30%
- 15%

22. 下列构象的稳定性顺序是:



- ①  $>$  ②  $>$  ③  $>$  ④
- ②  $>$  ③  $>$  ①  $>$  ④
- ③  $>$  ①  $>$  ②  $>$  ④
- ①  $>$  ③  $>$  ②  $>$  ④

23. 抗心律失常药普鲁卡因胺  $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CONH}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  结构中氮原子碱性由强至弱的次序为:

- A. ①>②>③ B. ①>③>② C. ③>①>② D. ②>③>①

24. 下列化合物中烯醇式结构含量最高的是:

- A.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$  B.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COCH}_3$   
C.  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$  D.

25. 进行硝化反应时, 优先发生取代的位置是 (箭头所指):

- A.
- B.
- C.
- D.

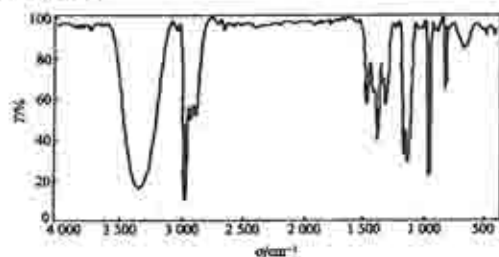
26. 下列物质中有芳香性的是:

- A.
- B.
- C.
- D.

27. 下列反应属于自由基取代历程的是:

- A. 烷烃的卤代 B. 烯烃与  $\text{HCl}$  的反应 C. 炔烃的催化氢化 D. 苯的硝化

28. 与红外光谱图相对应的化合物是:



- A.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  B.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  C.  $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$  D.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$

29. Lieberman-Burchard 反应可用于:

- A. 氨基酸的定量分析 B. 胆固醇的定性和定量分析  
C. 鉴别醛糖和酮糖 D. 鉴别还原糖和非还原糖

30. 原子序数为 33 的元素, 其原子量在  $n=1, l=1, m=0$  的轨道中的电子数为:

- A. 3 B. 2 C. 1 D. 0

二. 填空题 (每空 1 分, 共 15 分。请把答案写在答题纸上, 标明题号)

- 若用少量测量值的平均值估计真值的范围, 则平均值的置信区间可用计算式表示为 (1)。
- 用有效数字表示下列计算结果为  $(156.0 - 124.451) \times 5.0 =$  (2)。
- $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  溶液的质子条件式为 (3)。
- 将样品中的  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  沉淀为  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , 然后灼烧成  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 则样品中  $\text{Fe}$  的换算因数  $F =$  (4)。

5. 已知  $\text{Fe}^{3+}$  与 EDTA 形成的配合物的稳定常数  $\lg K_{\text{FeY}} = 25.1$ ;  $\text{pH} = 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0$  时, EDTA 的酸效应系数  $\lg \alpha_{\text{Y(H)}}$  分别为 17.13、13.51、10.63、8.44、6.45。设溶液中存在  $10^{-2} \text{ mol/L}$  浓度的  $\text{Fe}^{3+}$ , 则  $\text{pH} = 3.0$  时的  $\lg K'_{\text{FeY}} =$  (5), 用同浓度的 EDTA 滴定  $\text{Fe}^{3+}$  的最低  $\text{pH} =$  (6)。

6.  $[\text{Co}(\text{ONO})(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$  的名称为 (7), 其中心原子的配位数是 (8)。

7. 已知在  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{HCl}$  溶液中,  $\varphi_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^\ominus = 1.28 \text{ V}$ ,  $\varphi_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^\ominus = 0.14 \text{ V}$ 。反应  $2\text{Ce}^{4+} + \text{Sn}^{2+} = 2\text{Ce}^{3+} + \text{Sn}^{4+}$  的平衡常数是 (9), 用  $\text{Ce}^{4+}$  滴定  $\text{Sn}^{2+}$  的化学计量点的电位为 (10)。

8. 根据价层电子对互斥理论,  $\text{ClF}_3$  分子的空间构型为: (11),  $\text{PCl}_5$  为: (12)。

9. 某试样可能是  $\text{NaOH}$  或  $\text{NaHCO}_3$  或  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  或其中两者的混合物, 溶解后用盐酸标准溶液及酚酞指示剂滴定至终点耗酸为  $V_1 \text{ mL}$ , 续以甲基橙指示剂滴定至终点耗酸  $V_2 \text{ mL}$ , 且  $V_1 < V_2$ , 则此试样为 (13)。

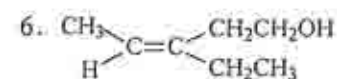
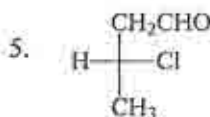
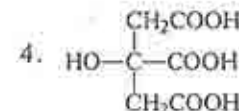
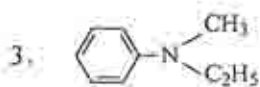
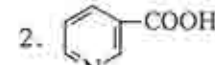
10. 已知甲醇的分解反应:  $2\text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) \rightarrow 2\text{CH}_4(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$

$$\Delta_r H_m^\ominus(298\text{K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad -238.6 \quad -74.8$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(298\text{K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad -166.3 \quad -50.8$$

则该反应能够自发进行的最低温度是: (14);  $1000 \text{ K}$  时反应的  $K^\ominus$  为: (15)。

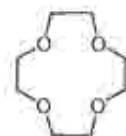
三. 命名或按要求写结构 (每小题 1 分, 共 10 分)



7. 亮氨酸在  $\text{pH} = 2$  缓冲溶液中的主要离子形式

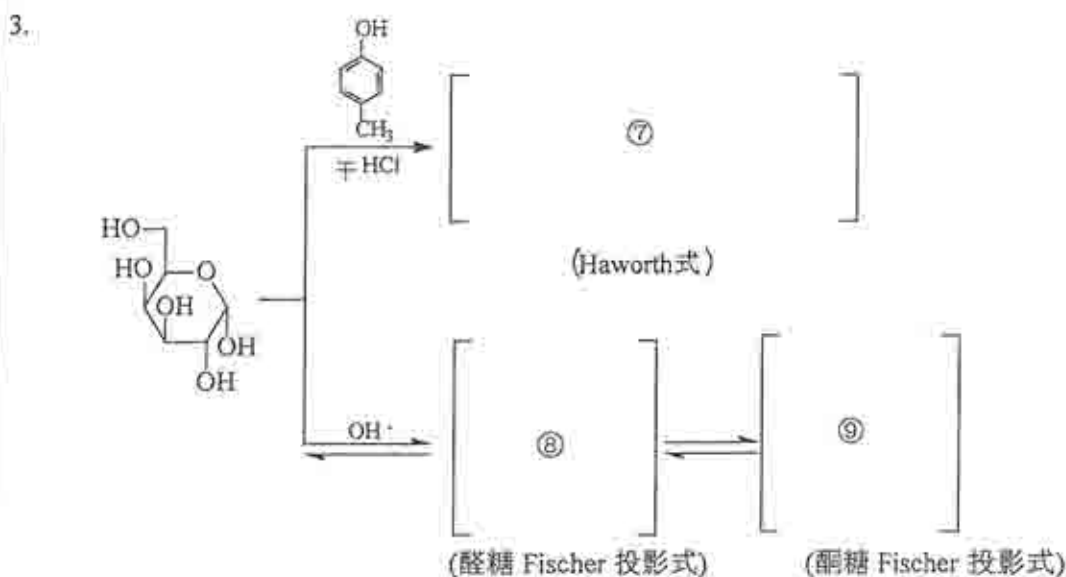
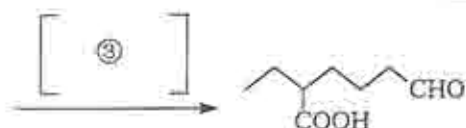
8.  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_2(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$  (用  $\omega$  编码体系表示)

9.



10. 3-氯丙醇最稳定的构象 (绕  $\text{C}_2-\text{C}_3$  键轴旋转的 Newman 投影式)

四、完成反应式（每空 1 分，共 10 分）



五、简答题（共 40 分）

1. 化合物 A ( $C_5H_{11}O_2N$ ) 具有旋光性，用稀碱处理生成化合物 B 和 C，B 能与金属钠放出氢气，并能发生碘仿反应，C 具有旋光性，与氢氧化钡共热脱羧基得化合物 D，D 能与苯磺酰氯反应生成 E，E 溶于碱生成水溶性的盐。试写出 A、B、C、D、E 的结构式。（5 分）

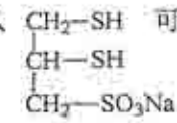
2. 一银灰色金属粉末 A，溶于稀硫酸得 B 溶液；于 B 溶液中加入一种硫酸盐 C，可得一种浅绿色单斜晶体 D；在 D 的水溶液中加入 NaOH 溶液可得白色（或带绿色）沉淀 E；E 在空气中缓慢氧化变成棕色，最终变为 F；若适当滴加  $H_2O_2$  于沉淀 E 中，充分搅拌可得黑色沉淀 G；在 E 的滤液中加入过量的 NaOH 溶液并加热，有一种可使湿润的 pH 试纸变蓝的气体 H 溢出；若将溶液 B 酸化，再滴加一紫红色溶液 I，可得含有离子 J 的淡黄色溶液；于此淡黄色溶液中加入黄血盐，立即产生深蓝色的沉淀 K。试写出 D、E、F、G、H、I、J、K 的化学式。（4 分）

3. 今欲测定某药物中的钙含量（约为 2%），拟分别用配位滴定法和氧化还原滴定法。假设样品中不含有干扰组分，试分别简要写出用这两种滴定法的主要实验步骤（包括称样量、标准溶液及其浓度、指示剂、主要试剂、终点颜色变化）和钙含量（质量分数）的计算式。（7 分）

4. 简述活化分子及活化能的概念，并在此基础上解释反应物浓度、温度、催化剂对化学反应速率的影响。（3 分）

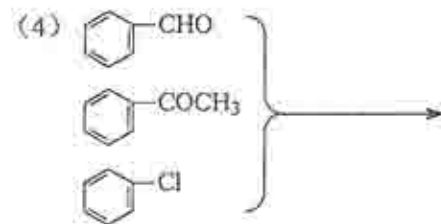
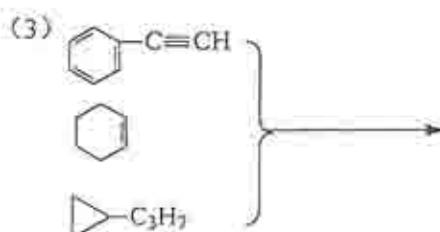
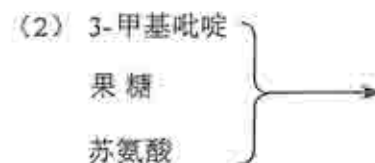
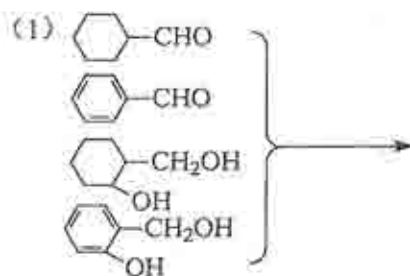
5. 指出化合物  的杂环母核的名称。

哪个 N 的碱性更强？举出一种鉴别该化合物的简易试剂（3 分）

6. 为什么  可作为重金属中毒解毒剂？结构中的磺酸钠基团主要起什么作用？（3 分）

7. 当要对蛋白质混合溶液进行分级沉淀且需保持蛋白质的生理活性时，最合适的沉淀方法是什么？为什么？（3 分）

8. 分别用简单的化学反应鉴别下列各组化合物（12 分）





六、综合题 (共 45 分)

1. (8 分) 盐酸麻黄碱的含量可用酸碱滴定法测定。称取样品 0.2430 g, 加入冰醋酸 15 mL 溶解后, 加醋酸汞试液 6 mL 与结晶紫指示剂 2 滴, 用  $\text{HClO}_4$  标准溶液滴定至溶液显绿色为终点, 耗去  $\text{HClO}_4$  11.58 mL。

(1) 计算样品中盐酸麻黄碱( $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{ON}\cdot\text{HCl}$ ) 的百分含量。已知此  $\text{HClO}_4$  溶液用邻苯二甲酸氢钾  $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$  的  $M_r=204.2$ , 盐酸麻黄碱  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{ON}\cdot\text{HCl}$  的  $M_r=201.70$ 。

(2) 在滴定盐酸麻黄碱前, 加入冰醋酸及醋酸汞试剂的作用是什么?

2. (8 分) 若由  $\varphi^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1.33 \text{ V}$  和  $\varphi^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = 0.68 \text{ V}$  两个电极组成原电池

(1) 写出标准状态时, 该电池的电极反应、电池反应和电池符号:

(2) 当  $c(\text{H}^+) = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 计算出该电池的电动势、电池反应的摩尔自由能变和标准平衡常数。已知  $F=96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

3. (8 分) 对氨基水杨酸 ( $\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_3$ ,  $M_r=152.1$ ) 或其盐可用溴量法进行测定。称取样品 0.2015 g, 用水溶解后定容至 100.0 mL。精密移取 20.00 mL 置碘量瓶中, 加入  $c(1/2\text{Br}_2)=0.1012 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的溴液 25.00 mL, 以及其它试剂, 密塞, 放置 10 分钟后, 再加入 KI 试剂, 摇匀, 再放置 5 分钟, 用  $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.1004 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的硫代硫酸钠液滴定, 近终点时加入淀粉指示剂, 至终点时耗去硫代硫酸钠液 10.26 mL。反应式如下:



(1) 分别确定物质的量  $n(\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_3)$  与  $n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$  以及  $n(1/2\text{Br}_2)$  与  $n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$  之间的关系;

(2) 计算样品中对氨基水杨酸( $\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_3$ )的含量。

4. (6 分) 试计算:

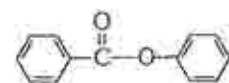
(1)  $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^- = [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$  的平衡常数;

(2) 将 0.010 mol  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  加入 1.0 L NaOH 溶液中, NaOH 浓度要多大, 才能使之完全溶解?

已知:  $K_s\{[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}\} = 3.2 \times 10^{15}$ ,  $K_{sp}[\text{Zn}(\text{OH})_2] = 1.0 \times 10^{-17}$ 。

5. (15) 分别完成下列合成反应:

(1) 以  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  为原料合成  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CHO}$



(2) 利用重氮盐的性质以苯为原料, 合成

(3) 以丙烯为原料合成  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$