

中山大学

二〇一二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8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)

- 相同温度下, 欲使两种稀薄溶液间不发生渗透, 应使两溶液:
 - 渗透浓度相同
 - 物质的量浓度相同
 - 质量分数相同
 - 质量摩尔浓度相同
- 下列各项不是状态函数的是:
 - U
 - H
 - S
 - Q
- 用 EDTA 滴定等浓度某一金属离子时, 在一定条件下, $\log(K'_{MY}c_{sp})=6$, $\Delta pM'=\pm 0.2$, 则滴定终点误差为:
 - 0.1%
 - 0.05%
 - 0.01%
 - 0.5%
- 某指示剂的 pK_a 在弱酸性范围, 其酸式色为红色, 碱式色为黄色, 该指示剂可适用于:
 - 强酸滴定弱碱
 - 强碱滴定弱酸
 - 强碱滴定混合弱酸
 - 不能确定
- 某抗生素水解反应速率常数 $k=2.31 \times 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, 已知初始浓度为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则其反应的半衰期为:
 - 15 min
 - 21.65 min
 - 25 min
 - 43.29 min
- 若在某温度下氨分解反应 $2\text{NH}_3(\text{g}) = \text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$ 的标准平衡常数为 0.25, 则在该温度下合成氨反应 $1/2 \text{N}_2(\text{g}) + 3/2 \text{H}_2(\text{g}) = \text{NH}_3(\text{g})$ 的标准平衡常数是:
 - 4
 - 0.5
 - 2
 - 1.0
- 用 NaOH 标准溶液滴定等浓度的某一元强酸时, 突跃范围是 4.30~9.70, 如用同样的 NaOH 去滴定等浓度的某一元弱酸 HA ($pK_a=3.60$), 则其突跃范围 pH 是:
 - 3.60~6.60
 - 3.60~9.70
 - 4.30~9.70
 - 6.60~9.70
- 已知: $\phi^\theta(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg})=0.854 \text{ V}$, $K_{sp}([\text{HgI}_4]^{2-})=6.8 \times 10^{29}$, 则 $\phi^\theta([\text{HgI}_4]^{2-}/\text{Hg})$ 为:
 - 0.028 V
 - 0.028 V
 - 0.911 V
 - 0.911 V
- 已知 $pK_a(\text{HCOOH})=3.75$, $pK_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})=4.75$, 则 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCOONH}_4$ 溶液 pH 为:
 - 4.25
 - 6.50
 - 7.50
 - 9.25
- 下列哪个离子可用直接碘量法测定?
 - Cu^{2+}
 - NO_2^-
 - H_2O_2
 - AsO_3^{3-}
- 枸橼酸为三元酸 (简写为 H_3A), 其 $pK_{a1}=3.13$ 、 $pK_{a2}=4.76$ 、 $pK_{a3}=6.40$ 。现用枸橼酸与 NaOH 配制用于培养微生物的 pH=5.00 缓冲溶液, 该缓冲溶液中抗碱成分为:
 - H_3A
 - H_2A^-
 - HA^{2-}
 - A^{3-}
- 下列分子或离子具有顺磁性的是:
 - N_2
 - N_2^{2+}
 - NO
 - CO
- 用重量法测定溶液中 SO_4^{2-} 时, 若用稀硫酸洗, 再用温水洗, 则测定结果会:
 - 偏低
 - 偏高
 - 不变
 - 不能确定
- 在含有 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的溶液中, 通入 H_2S , 出现 PbS 和 CdS 混合沉淀时, 溶液中 $c(\text{Pb}^{2+})/c(\text{Cd}^{2+})$ 等于:
 - $K_{sp}(\text{PbS}) \times K_{sp}(\text{CdS})$
 - $K_{sp}(\text{PbS})/K_{sp}(\text{CdS})$
 - $[K_{sp}(\text{PbS}) \times K_{sp}(\text{CdS})]^{1/2}$
 - $[K_{sp}(\text{PbS})/K_{sp}(\text{CdS})]^2$

考试完毕, 试题和草稿纸随答题纸一起交回。

第1页 共5页

15. 已知 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的标准电极电位 $\phi^\theta=0.77 \text{ V}$, 则在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 溶液中的条件电位 ϕ^θ 为:

- $\phi^\theta > \phi^\theta$
- $\phi^\theta = \phi^\theta$
- $\phi^\theta < \phi^\theta$
- 不能确定

16. 在配位滴定中, 若被测金属离子与指示剂的颜色为不可逆, 则此现象称为:

- 指示剂僵化
- 指示剂封闭
- 指示剂变质
- 指示剂掩蔽

17. 已知水的 $K_f=1.86 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, 若将 0.542 g 的 HgCl_2 ($M_r=271.5$) 溶解在 50.0 g 水中, 测出其凝固点为 -0.0744°C , 则 0.1 mol 的 HgCl_2 能解离成的粒子数约为:

- 0.1 mol
- 0.2 mol
- 0.3 mol
- 0.4 mol

18. 某样品含有常量的 Fe 和 Pb, 样品溶解后, 其组成为 Fe^{3+} 和 Pb^{2+} , 现选用下列何种方法测定较好?

- EDTA 配位滴定法
- 重铬酸钾氧化还原滴定法
- 氢氧化物沉淀法
- 分光光度法

19. 当被测组分在试样中的含量在 0.01%~1% 之间的分析方法属于:

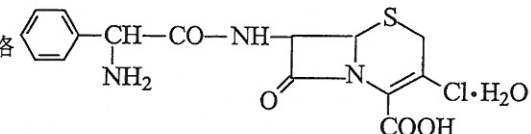
- 常量组分分析
- 微量组分分析
- 痕量组分分析
- 超微量组分分析

20. 当试样质量在 0.1~10 mg 之间的分析方法属于:

- 常量分析法
- 半微量分析法
- 微量分析法
- 超微量分析法

21. 能衡量油脂不饱和程度的是:

- 碘值
- 皂化值
- 酸值
- 酸败值

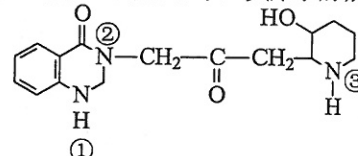
22. 抗生素头孢克洛  难以发生的化学反应是:

- 水解反应
- 紫脲酸胺反应
- 缩二脲反应
- 与 HNO_2 反应

23. 下列化合物在常温下能使溴的四氯化碳溶液褪色的是:

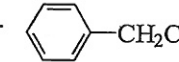
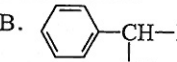
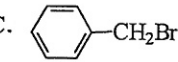
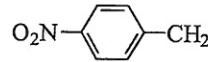
- 
- 
- 
- 

24. 抗疟药物常山碱分子中, 氮原子的碱性由强到弱的顺序是:



- ①>②>③
- ①>③>②
- ②>③>①
- ③>①>②

25. 与 AgNO_3 的醇溶液反应最快的卤代烃是:

- 
- 
- 
- 

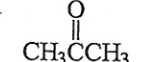

26. 较易与 NaNH_2 发生亲核取代反应的化合物是:

- 吡咯
- 呋喃
- 吡啶
- 苯胺

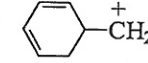
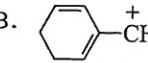
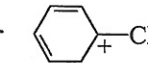
27. 天然不饱和脂肪酸中的双键是:

- 顺式
- 反式
- E-构型
- 共轭双键

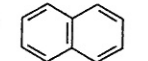
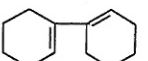
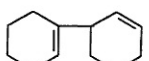
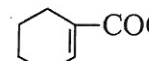
28. 能与格氏试剂反应生成仲醇的化合物是:

- 
- HCHO
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$
- 

29. 最稳定的正碳离子是:

- 
- 
- $\text{CH}_2=\text{CH}_2-\text{CH}_2^+$
- 

30. 用 UV 测定下列化合物, 在 200 nm 以上无吸收的是:

- 
- 
- 
- 

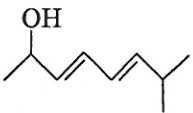
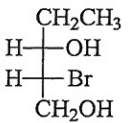
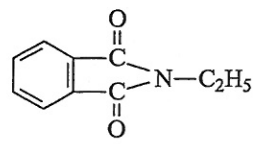
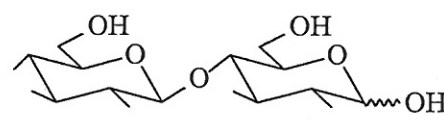
第2页 共5页

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)

- 在弱碱性溶液中用 EDTA 滴定 Zn^{2+} 时常加入 NH_3-NH_4Cl 溶液, 其作用是 (1) 、 (2) 。
- 已知反应 $CaCO_3(s) = CaO(s) + CO_2(g)$ 在 298K 时 $\Delta_r G_m^\theta = 130 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 1200K 时的 $\Delta_r G_m^\theta = -15.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则该反应的 $\Delta_r H_m^\theta(298K) =$ (3) , $\Delta_r S_m^\theta(298K) =$ (4) 。
- 某漂白剂中所含次氯酸钠($NaClO$, $M_r=74.44$)的质量摩尔浓度为 $0.750 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 则摩尔分数 $x(NaClO)$ 为 (5) 。
- $[Cr(H_2O)(en)(C_2O_4)(OH)]$ 的名称为 (6) , 配位数为 (7) 。
- 含 Ca^{2+} 、 Cd^{2+} 和 EDTA 的 NH_3-NH_4Cl 缓冲溶液中, $\lg \alpha_{Y(H)} = 0.45$, $\lg \alpha_{Y(Ca)} = 4.40$, $\lg \alpha_{Y(NH_3)} = 3.40$, 而 $\lg K_{CdY} = 16.46$, 故 $\lg K'_{CdY} =$ (8) 。
- 盐酸与醋酸的区分性溶剂为 (9) , 均化性溶剂为 (10) 。
- 某元素的价电子层有 1 个 $n=4$, $l=0$ 的电子和 10 个 $n=3$, $l=2$ 的电子, 该元素的电子排布式为 (11) , 它在周期表中的位置是 (12) 。
- Mohr 法可用于直接测定 Cl^- , 介质的 pH 宜控制在 (13) 范围, 若酸度过高则测定结果会 (14) 。
- 已知反应 $A+B+D \rightarrow E$ 的实验数据如下表, 则该反应的速率方程为 (15) 。

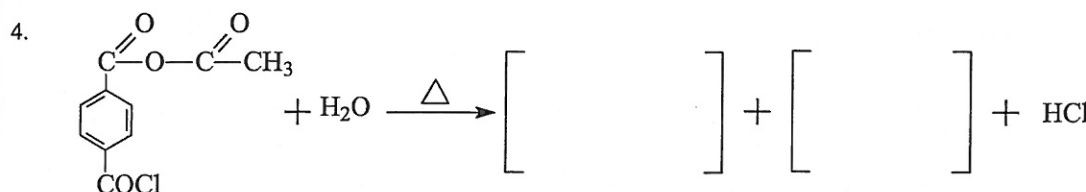
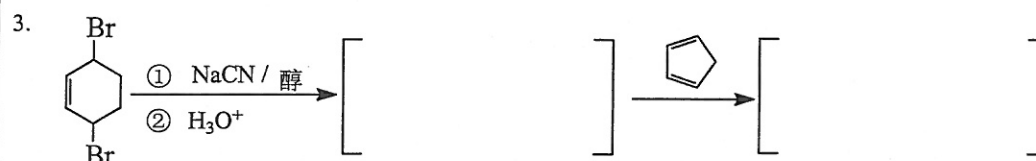
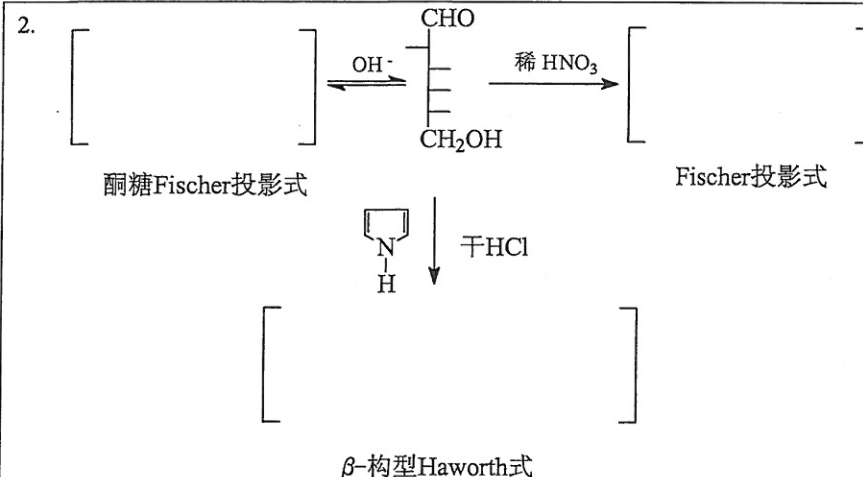
编号	$c(A) / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$c(B) / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$c(D) / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$v / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
1	1.0	1.0	1.0	2.4×10^{-3}
2	2.0	1.0	1.0	2.4×10^{-3}
3	1.0	2.0	1.0	4.8×10^{-3}
4	1.0	1.0	2.0	9.6×10^{-3}

三. 命名或按要求写结构 (每小题 1 分, 共 10 分)

- R-3-甲基-3-甲氧基-2-戊酮
- 3-氯丙醛最稳定的构象(Newman 投影式)
-  (Z/E 法)
- 
- 顺-1,4-环己二醇最稳定的构象
- β -D-吡喃葡萄糖的构象式
- 
- 
- 顺,顺,顺-9,12,15-十八碳三烯酸
- 草酰乙酸

四. 完成反应式 (每空 1 分, 共 10 分)

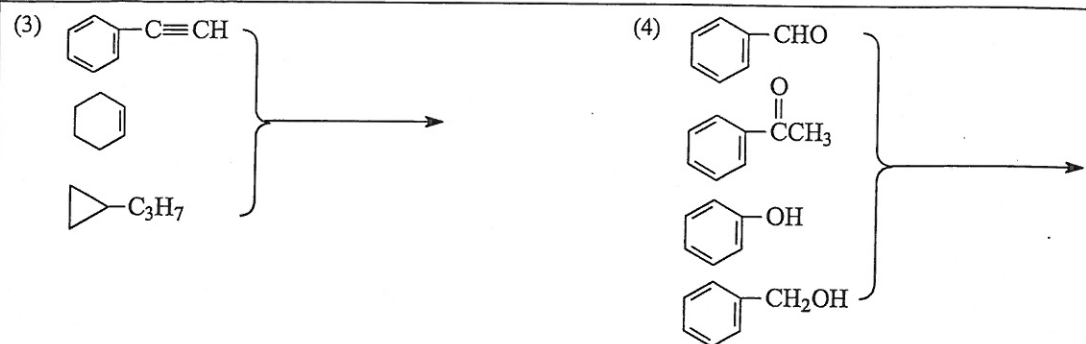
- $(CH_3)_2C=CHCH_3 \xrightarrow{HBr} [] \xrightarrow[\text{无水乙醚}]{Mg} []$
- $\text{① } \text{Cyclohexanone} \xrightarrow{\text{② } H_3O^+} []$



五. 简答题 (共 40 分)

- (6 分) 按要求将各组化合物排序。① 碱性 (从强到弱): 甲胺、苯胺、氨、吡啶; ② 酸性 (从强到弱): 碳酸、乙二酸、乙酸、苯酚。
- (4 分) 在有限量测量数据的统计处理中, F 检验、 t 检验及 Q 检验 (或 G 检验) 的顺序如何, 并简述理由。
- (6 分) 有人试图采用酸碱滴定法测定 $NaAc$ 的含量, 先在 $NaAc$ 溶液中加入一定量过量的 HCl 标准溶液, 然后用 $NaOH$ 标准溶液返滴定过量的 HCl , 由此计算 $NaAc$ 的含量。试简要说明上述操作是否合理。如果合理, 应采用什么指示剂? 已知 HAc 的 $pK_a=4.75$ 。
- (6 分) 在配制缓冲溶液时应遵循哪些基本原则? 并试述缓冲溶液的一般配制步骤。
- (4 分) 简述维系核酸结构的稳定因素。
- (6 分) 试用价层电子对互斥理论判断 PCl_3 、 SO_3 及 ClH_3 的中心原子的价层电子对数、价层电子对的空间构型及分子的空间构型。
- (8 分) 用简单的化学反应鉴别下列各组化合物





六. 综合题 (共 45 分)

1. (8 分) 称取含 Fe_2O_3 和 Al_2O_3 的试样 0.2425 g, 试样溶解后, 在 pH2 以磺基水杨酸为指示剂, 加热至 50°C 左右, 以 $0.02012 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 EDTA 滴定至红色消失, 消耗 EDTA 16.35 mL。然后加入上述 EDTA 标液 25.00 mL, 加热煮沸, 调 pH4.5, 以 PAN 为指示剂, 趁热用 $0.02215 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Cu^{2+} 标准溶液返滴, 用去 9.38 mL。求试样中 Fe_2O_3 和 Al_2O_3 的百分含量。已知 $\lg K_{\text{FeY}}=25.1$, $\lg K_{\text{AlY}}=16.1$; $M(\text{Fe}_2\text{O}_3)=159.7$, $M(\text{Al}_2\text{O}_3)=102.0$ 。

2. (8 分) 将电极 $\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}$ 和 $\text{H}^+|\text{H}_2\text{O}|\text{O}_2(\text{Pt})$ 埋入人体内可构成一个生物化学电池, 作为心脏起搏器, 它依靠人体液中一定浓度的溶解氧进行工作。(1) 写出该电池在标准态时的电池反应式及电池组成表示式。(2) 计算 25°C 时的标准电池电动势及反应平衡常数。(3) 若按体液的 pH=7.0, 溶解氧的分压 $p=4.00 \text{ kPa}$, $c(\text{Zn}^{2+})=1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 计算此电池在体内 37°C 的电池电动势。此电池反应能在体内进行吗? 已知: $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn}$, $\phi^\theta = -0.7618 \text{ V}$; $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$, $\phi^\theta = +1.229 \text{ V}$, $F=96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

3. (6 分) 已知含 M 和 T 的标准溶液, 在较大的浓度范围内服从 Beer 定律, 测得不同波长的摩尔吸光系数如下:

λ/nm	$\epsilon_{\text{M}}/\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\epsilon_{\text{T}}/\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$
446	935	0
552	582	426
610	168	1028

(1) 当在 1.00 cm 比色皿内于 $\lambda=552 \text{ nm}$ 处, 测得含 M 和 T 的溶液吸光度为 0.405。如果已知 $c_{\text{M}}=2.50\times 10^{-4} \text{ mol/L}$, 则溶液中 T 的浓度为多少? (2) 今有含 M 和 T 的某一药物制剂, 在 1.00 cm 比色皿中分别于 446 nm 和 610 nm 处测量时, 溶液的吸光度均为 0.725。计算此药物制剂中的 M 和 T 的浓度 (制剂中其他物质在测定波长处无吸收)。

4. (8 分) 通过计算说明: (1) 在含 $0.100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{I}^-$ 和 $0.100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{Cl}^-$ 混合溶液中滴加 AgNO_3 溶液时, 哪种离子先沉淀? (2) 如果溶液中 Fe^{3+} 和 Mg^{2+} 的浓度均为 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 使 Fe^{3+} 完全沉淀而使 Mg^{2+} 不沉淀的 pH 条件? (沉淀 99.9% 时视为完全)。 $K_{\text{sp}}(\text{AgI})=8.51\times 10^{-17}$, $K_{\text{sp}}(\text{AgCl})=1.77\times 10^{-10}$, $K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_3]=2.8\times 10^{-39}$, $K_{\text{sp}}[\text{Mg}(\text{OH})_2]=5.6\times 10^{-12}$ 。

5. (15 分) 分别完成下列合成反应:

