

# 中山大学

## 二〇一五年攻读硕士学位研究生入学考试试题

科目代码: 669

科目名称: 综合化学

考试时间: 12月28日上午

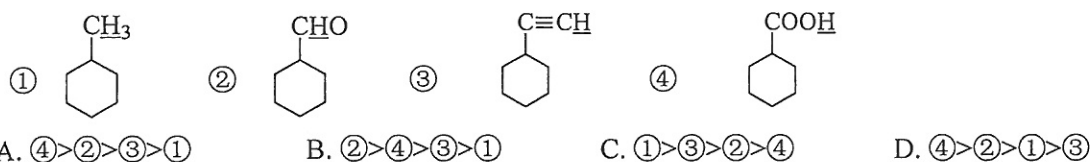
考生须知

全部答案一律写在答题纸上, 答在试题纸上的不计分! 答题要写清题号, 不必抄题。

### 一、单选题 (每小题 1 分, 共 30 分)

- 实验室中用  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  和浓盐酸反应, 可以制备棕色  $\text{V}_2\text{O}_5$  溶胶, 其胶团结构是:  $[(\text{V}_2\text{O}_5)_m \cdot n\text{VO}_3^- \cdot (n-x)\text{NH}_4^+]^{x-} \cdot x\text{NH}_4^+$ , 下列电解质对此溶胶的聚沉能力次序是:  
A.  $\text{MgSO}_4 > \text{AlCl}_3 > \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN}_6)$       B.  $\text{AlCl}_3 > \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN}_6) > \text{MgSO}_4$   
C.  $\text{AlCl}_3 > \text{MgSO}_4 > \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN}_6)$       D.  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN}_6) > \text{AlCl}_3 > \text{MgSO}_4$
- 某药物合成反应的  $\Delta_r H_m^\ominus = -4.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_r S_m^\ominus = -139 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , 该反应在标准状态下:  
A. 低温下有可能进行      B. 高温下有可能进行  
C. 任何温度都能自发进行      D. 任何温度都不能自发进行
- 已知在  $\text{CaF}_2$  ( $K_{\text{sp}} = 4.0 \times 10^{-11}$ ) 和  $\text{CaSO}_4$  ( $K_{\text{sp}} = 9.1 \times 10^{-6}$ ) 混合物的饱和溶液中,  $c(\text{F}^-) = 1.8 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 则  $\text{CaSO}_4$  的溶解度 ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 为:  
A.  $3.0 \times 10^{-3}$       B.  $7.4 \times 10^{-3}$       C.  $1.6 \times 10^{-3}$       D.  $9.0 \times 10^{-4}$
- 醋酸的  $\text{p}K_a = 4.75$ , 若欲以醋酸和醋酸钠配制  $\text{pH} = 5.05$  的缓冲溶液, 则缓冲比应为:  
A. 2/1      B. 1/2      C. 1/3      D. 3/1
- 实验测得  $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{NaB}$  水溶液的  $\text{pH} = 8.00$ , 则一元弱酸  $\text{HB}$  的解离平衡常数约为:  
A.  $1.0 \times 10^{-12}$       B.  $1.0 \times 10^{-10}$       C.  $1.0 \times 10^{-8}$       D.  $1.0 \times 10^{-4}$
- 同一温度下, 渗透压相等的两种水溶液应:  
A. 蒸气压下降值相等      B. 物质的量浓度相等      C. 质量摩尔浓度相等      D. 质量浓度相等
- 配合物  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{en})_2]\text{Cl}_3$  中, 中心原子的配位数是:  
A. 10      B. 6      C. 4      D. 2
- 基态  $_{24}\text{Cr}$  的电子组态是:  
A.  $[\text{Ar}]4s^23d^4$       B.  $[\text{Kr}]4s^13d^5$       C.  $[\text{Kr}]3d^44s^2$       D.  $[\text{Ar}]3d^54s^1$
- 在  $\text{Br}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Br}$  分子中,  $\text{C}-\text{Br}$  间键合所用的轨道是:  
A.  $s-p$       B.  $sp-p$       C.  $sp^2-p$       D.  $sp^3-p$
- 对于以  $\text{KI}$  为催化剂的  $\text{H}_2\text{O}_2$  的分解反应, 测得  $20^\circ\text{C}$  时其速率常数为  $5.6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $50^\circ\text{C}$  时其速率常数为  $56 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ , 则其活化能约为:  
A.  $80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$       B.  $60 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$       C.  $56 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$       D.  $30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- 用重量法以  $\text{AgCl}$  形式测定  $\text{Cl}^-$  是在  $120^\circ\text{C}$  干燥称重的, 这时应当采用的洗涤液是:  
A. 稀  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  溶液      B. 稀  $\text{HCl}$  溶液  
C. 纯水      D. 稀  $\text{HNO}_3$  溶液
- 下列关于置信区间的定义中, 正确的是:  
A. 以真值为中心的某一区间包括测定结果的平均值的概率  
B. 在一定置信度时, 以测量值的平均值为中心, 包括真值在内的可靠范围  
C. 真值落在某一可靠区间的概率      D. 在一定置信度时, 以真值为中心的可靠范围
- 下列溶液不能用酸碱标准溶液进行直接准确滴定的是:  
A.  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{HF}$  ( $\text{p}K_a = 3.18$ )      B.  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{HIO}_4$  ( $\text{p}K_a = 1.64$ )  
C.  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{NaCN}$  [ $\text{p}K_a(\text{HCN}) = 9.21$ ]      D.  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{HCOONa}$  [ $\text{p}K_a(\text{HCOOH}) = 3.75$ ]
- 反应  $2\text{A}^{3+} + 3\text{B}^{4+} \rightarrow 2\text{A}^{4+} + 3\text{B}^{2+}$  到达化学计量点时电位是:  
A.  $[3\varphi^\ominus(\text{A}) + 2\varphi^\ominus(\text{B})]/5$       B.  $[2\varphi^\ominus(\text{A}) + 3\varphi^\ominus(\text{B})]/5$   
C.  $[\varphi^\ominus(\text{A}) + \varphi^\ominus(\text{B})]/2$       D.  $6[\varphi^\ominus(\text{A}) - \varphi^\ominus(\text{B})]/0.059$

15. 下列论述不正确的是:  
 A. Mohr 法适宜滴定的 pH 值范围是中性或弱碱性      B. Volhard 法滴定宜在硝酸介质中进行  
 C. Fajans 法适宜滴定的酸度应有利于指示剂显色型体的存在  
 D. Mohr 法主要用于  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$  和  $\text{CN}^-$  的测定
16. 以某吸附指示剂 ( $\text{p}K_a=5.0$ ) 作银量法的指示剂, 测定的 pH 应控制在:  
 A.  $\text{pH}<5.0$       B.  $\text{pH}>5.0$       C.  $5<\text{pH}<10.0$       D.  $\text{pH}>10.0$
17. 某羧酸类药物, 拟用非水滴定法测定, 宜选用的溶剂和滴定剂是:  
 A. 甲醇、甲醇钠      B. 苯、氢氧化四丁基铵      C. 水、高氯酸      D. 醋酸、高氯酸
18. 在用  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  法测定 Fe 时, 加入  $\text{H}_3\text{PO}_4$  的主要目的是:  
 A. 降低化学计量点前  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  电对的电位, 使二苯胺磺酸钠在突跃范围内变色  
 B. 提高化学计量点前  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  电对的电位, 使二苯胺磺酸钠不致提前变色  
 C. 提高酸度, 使滴定反应趋于完全      D. 有利于形成  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  白色丝状沉淀
19. 用  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HCl 标准溶液滴定  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  柠檬酸 [ $\text{C}_3\text{H}_4\text{OH}(\text{COOH})_3$ ] 溶液时, 滴定突跃应有:  
 (已知柠檬酸的  $\text{p}K_{a1}=3.13$ ,  $\text{p}K_{a2}=4.76$ ,  $\text{p}K_{a3}=6.40$ )  
 A. 0 个      B. 1 个      C. 2 个      D. 3 个
20. 用间接碘量法测定  $\text{BaCl}_2$  的纯度时, 先将  $\text{Ba}^{2+}$  沉淀为  $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ , 洗涤后溶解并酸化, 加入过量的 KI, 然后用  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  标准溶液滴定, 则  $\text{BaCl}_2$  与  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  的计量关系 [ $n(\text{BaCl}_2):n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ ] 为:  
 A. 1:2      B. 1:12      C. 1:6      D. 1:3
21. 用于鉴别甾类化合物的反应是:  
 A. Hinsberg 试验      B. Liebermann-Burchard 反应      C. Claisen 反应      D. Clemmensen 反应
22. 下列化合物中酸性最强的是:  
 A. 乙酸      B. 乙二酸      C. 碳酸      D. 苯酚
23. 能与 Benedict 试剂发生反应的是:  
 A. 甲酸      B. 甲醛      C. 正丁醛      D. 苯甲醛
24. 能使高锰酸钾溶液褪色的是:  
 A. 苯      B. 环丙烷      C. 环己烯      D. 己烷
25. 加入 Fehling 试剂没有砖红色沉淀出现的是:  
 A. D-果糖      B. D-甘露糖      C. D-乳糖      D.  $\beta$ -D-甲基葡萄糖苷
26. 能用茚三酮溶液进行区分的是:  
 A. Lys 与 Thr      B. Glu 与 Gly      C. Leu 与 Cys      D. Pro 与 Lys
27. 无旋光性的氨基酸是:  
 A. 酪氨酸      B. 苏氨酸      C. 甘氨酸      D. 组氨酸
28. 合成巴比妥酸时, 与尿素发生反应的是:  
 A. 丁二酰氯      B. 丁二酸酐      C. 丁二酸二乙酯      D. 丙二酰氯
29. 被稀  $\text{HNO}_3$  氧化后, 旋光性消失的糖是:  
 A. D-半乳糖      B. D-葡萄糖      C. D-甘露糖      D. L-葡萄糖
30. 下列化合物中, 下画线标记的质子化学位移值  $\delta$  由大到小的顺序是:



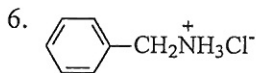
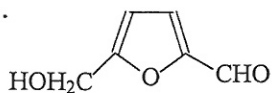
二. 填空题 (每空 1 分, 共 15 分。请把答案写在答题纸上, 标明题号)

1. 水杨酸是二元酸 ( $K_{a1}=1.06\times 10^{-2}$ ,  $K_{a2}=3.6\times 10^{-14}$ ), 可作为消毒防腐剂。对于  $0.065 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  水杨酸溶液, 其  $\text{pH}=\underline{\quad(1)\quad}$ 。
2. 当体系的状态发生改变时, 状态函数的变化只取决于     (2)    , 而与     (3)     无关。
3. 配合物硫酸一氯一氨二(乙二胺)合铬(III)的化学式为     (4)    。
4. 医学上溶液等渗、低渗、高渗是以     (5)     为标准的。临床上规定  $c_{os}$  在     (6)     之间的溶液为等渗溶液。
5. 根据价层电子互斥理论,  $\text{BF}_4^-$  的构型为     (7)    。

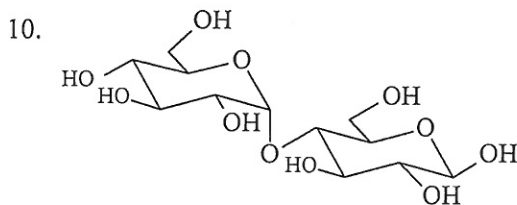
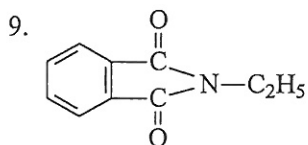
6. 以  $c_{sp}$  表示化学计量点时被滴定物质的浓度, 则一元弱酸碱能被准确滴定 ( $\Delta pH = 0.3$ ,  $E_t \leq 0.2\%$ ) 的条件是  $\lg(c_{sp}K_t) \geq$  (8) ; 金属离子 M 能用 EDTA 准确滴定 ( $\Delta pM = 0.2$ ,  $E_t \leq 0.1\%$ ) 的条件是  $\lg[c_{sp}K'(MY)] \geq$  (9) 。
7. 某放射性元素的半衰期是 2 d, 现有该元素 5.0 mg, 经 (10) 后, 剩余 0.625 mg。
8. 在  $pH=9\sim 10$  时, 用 EDTA 滴定  $Pb^{2+}$ , 加入  $NH_3-NH_4Cl$  的作用是 (11), 加入酒石酸的作用是 (12)。
9. 用基准物质  $Na_2CO_3$  标定 HCl 溶液时, 下列情况会对标定出的 HCl 浓度产生何种影响 (填偏高、偏低或没有影响): (1) 滴定速度太快, 附在滴定管壁的 HCl 来不及流下就读取滴定体积 (13); (2) 在将 HCl 标准溶液倒入滴定管之前, 没有用 HCl 溶液润洗滴定管 (14)。
10. 用 NaOH 处理某  $(NH_4)_2SO_4$  溶液, 该溶液的 pH 应为 (15) 时, 才能使 99.95%  $NH_4^+$  转变为  $NH_3$ 。已知  $pK_a(NH_4^+) = 9.26$ 。

三. 命名或按要求写结构 (每小题 1 分, 共 10 分)

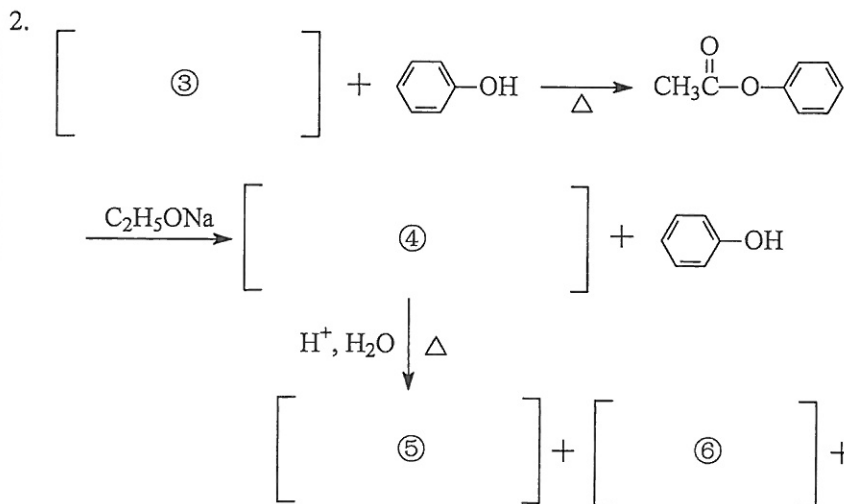
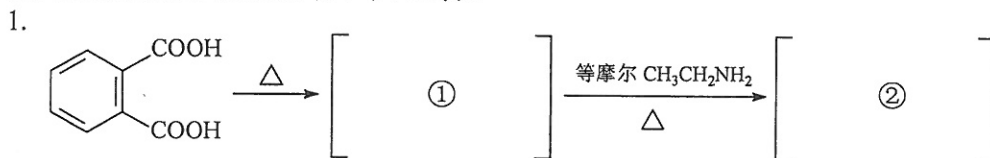
1. 草酰乙酸  
2. 18-冠-6  
3. 2, 6-二甲基萘  
4. 丙二酰脲的烯醇式异构体  
5.



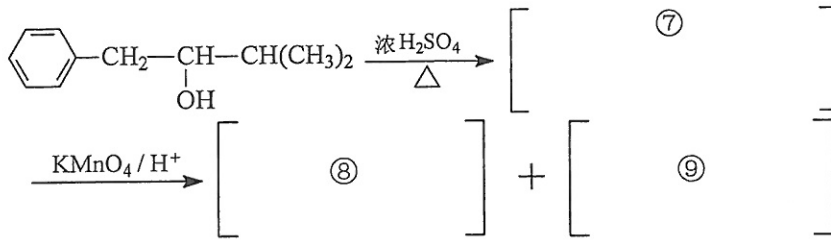
7. 顺,顺,顺-9,12,15-十八碳三烯酸( $\omega$  编码体系)      8. 1, 4-戊内酯



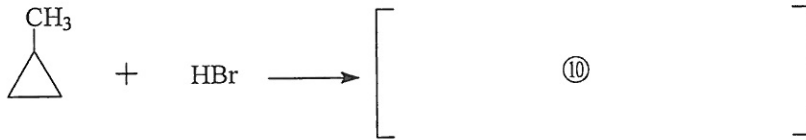
四. 完成反应式 (每空 1 分, 共 10 分)



3.

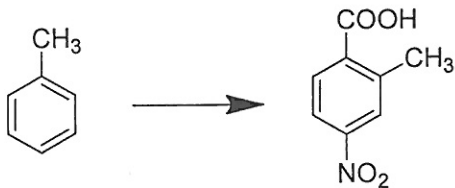


4.

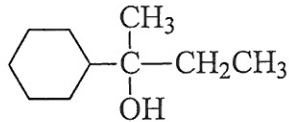


五. 合成题 (2 道, 共 10 分)

1.

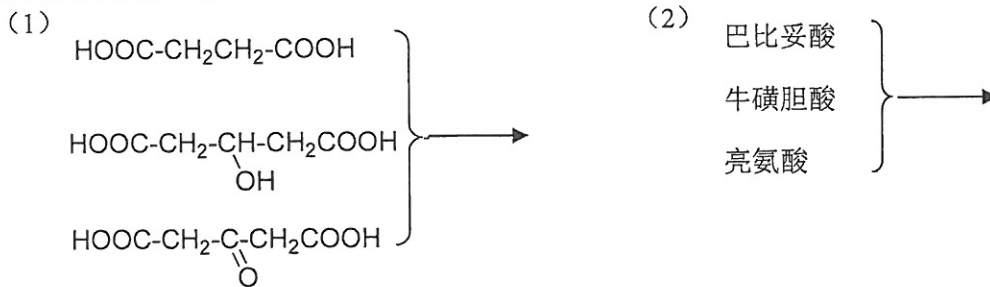


2. 以乙烯和 1-环己基乙醇为主要原料合成



六. 简答题 (7 道, 共 35 分)

1. 书写热化学方程式需要注意什么? 何为 Hess 定律? 根据 Hess 定律求算反应热主要有哪些方法? (4 分)
2. 用 VB 法和 MO 法分别说明为什么  $\text{H}_2$  能稳定存在而  $\text{He}_2$  不能稳定存在? (4 分)
3. 银量法能否适用于以  $\text{NaCl}$  标准溶液直接测定  $\text{Ag}^+$ ? 说明原因 (5 分)
4. 以氯化钡为沉淀剂, 沉淀为硫酸钡, 测定硫酸根含量时为什么要在不断搅拌的情况下加入沉淀剂, 并进行“陈化”处理? (4 分)
5. 写出在 pH 为 9.74 的缓冲溶液中, Lys 和 Leu 在电场中泳动的方向及主要的离子形式。(5 分)
6. 多糖为何没有还原性? (5 分)
7. 用简单的化学方法鉴别下列各组化合物。(8 分)

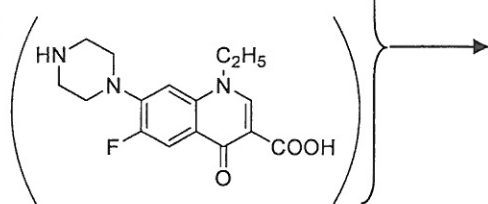


(3)

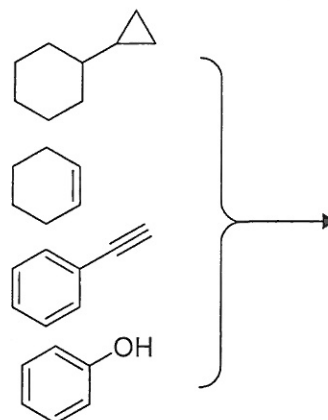
扑热息痛 (对乙酰氨基酚)

阿司匹林 (乙酰水杨酸)

氟哌酸



(4)



## 七. 综合题 (5 道, 共 40 分)

1. (7 分) 结构推断题 (不必写推导过程)

(1) 化合物 A 的分子式为  $C_3H_6Br_2$ , 与 NaCN 反应生成分子式为  $C_5H_6N_2$  的 B。B 酸性水解成 C, C 加热生成 D。D 的 IR 谱显示在  $1760\text{ cm}^{-1}$  附近有两个强吸收峰。D 的  $^1\text{H NMR}$  谱  $\delta$  值为 2.0(五重峰, 2H), 2.8(三重峰, 4H)。写出 A、B、C、D 的结构式。

(2) 化合物 A( $C_6H_6O_2$ ) 易被酸性的重铬酸钾溶液氧化为对-苯醌。化合物 B( $C_6H_{12}O_6$ ) 是  $\beta$ -D-葡萄糖的  $C_3$  差向异构体。在 HCl 存在下 A 和 B 可反应生成化合物 C( $C_{12}H_{16}O_7$ ), C 可使  $\text{FeCl}_3$  显色。写出 A 的结构式、B 的构象式和 C 的 Haworth 式。

2. (10 分) 通过计算说明: 如何用  $1.00\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaOH 中和  $1.00\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  丙酸(用 HPr 代表), 配制 1000 mL 总浓度为  $0.100\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  且 pH 5.00 的缓冲溶液。(丙酸  $pK_a=4.86$ )

3. (7 分)  $25^\circ\text{C}$  时测得电池  $(-)\text{Ag(s)} \mid \text{AgCl(s)} \parallel \text{HCl(c)} \mid \text{Cl}_2(100\text{kPa}) \mid \text{Pt(s)} (+)$  的电动势为 1.136 V, 已知  $\varphi^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.358\text{ V}$ ,  $\varphi^\circ(\text{Ag}^+/\text{AgCl}) = 0.7996\text{ V}$ , 求 AgCl 的溶度积。

4. (6 分) 某学生测定胃舒平药片中氧化铝的含量, 两次测定值分别为 51.80%, 51.55%, 试计算其真实含量的置信区间 (置信度为 95%)。如果该学生又在同样条件下继续进行四次测定, 其结果为 51.23%, 51.90%, 52.22%, 52.10%。试计算六次测定其真实含量的置信区间, 并与之前的置信区间比较, 结果说明了什么?

$f$	1	2	3	4	5	6
$t_{0.05}$	12.706	4.303	3.182	2.776	2.571	2.447

5. (10 分) pH=5.0 时, 以二甲酚橙为指示剂, 用  $0.02000\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  EDTA 溶液滴定  $0.02000\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{Zn}^{2+}$  溶液 (其中含有  $0.020\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{Ca}^{2+}$ ), 计算终点误差。[pH=5.0 时:  $\lg\alpha_{Y(\text{H})}=6.6$ ,  $pZn_i(\text{二甲酚橙})=4.8$ ;  $\lg K(\text{ZnY})=16.5$ ,  $\lg K(\text{CaY})=10.7$ ].