

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: 670

科目名称: 化学综合

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 2 分, 共 60 分)

- 实验测得 $0.010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaB 水溶液的 $\text{pH}=8.00$, 则一元弱酸 HB 的解离平衡常数约为:
A. 1.0×10^{-12} B. 1.0×10^{-10} C. 1.0×10^{-8} D. 1.0×10^{-4}
- 已知在 CaF_2 ($K_{\text{sp}}=4.0\times 10^{-11}$) 和 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 CaSO_4 的溶解度 ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 为:
A. 3.0×10^{-3} B. 7.4×10^{-3} C. 1.6×10^{-3} D. 9.0×10^{-4}
- 醋酸的 $\text{p}K_{\text{a}}=4.75$, 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
- 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
- 实验室中用 NH_4VO_3 和浓盐酸反应, 可以制备棕色 V_2O_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. $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN}_6) > \text{AlCl}_3 > \text{MgSO}_4$
- 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. $[\text{Ar}]3d^54s^1$
- 某药物合成反应的 $\Delta_r H_{\text{m}}^{\ominus} = -4.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_r S_{\text{m}}^{\ominus} = -139 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 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
- 对于以 KI 为催化剂的 H_2O_2 的分解反应, 测得 20°C 时其速率常数为 $5.6 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$, 50°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. $30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- 在 $\text{Br}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Br}$ 分子中, C-Br 间键合所用的轨道是:
A. s-p B. sp-p C. sp^2-p D. sp^3-p
- 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
- 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. $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HF}$ ($\text{p}K_{\text{a}} = 3.18$) B. $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HIO}_4$ ($\text{p}K_{\text{a}} = 1.64$)
C. $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaCN}$ [$\text{p}K_{\text{a}}(\text{HCN}) = 9.21$] D. $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HCOONa}$ [$\text{p}K_{\text{a}}(\text{HCOOH}) = 3.75$]
- 反应 $2\text{A}^+ + 3\text{B}^{4+} \rightarrow 2\text{A}^{4+} + 3\text{B}^{2+}$ 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. $6[\varphi^{\ominus}(\text{A}) - \varphi^{\ominus}(\text{B})]/0.059$
- 用重量法以 AgCl 形式测定 Cl^- 是在 120°C 干燥称重的, 这时应当采用的洗涤液是:
A. 稀 NH_4NO_3 溶液 B. 稀 HCl 溶液
C. 纯水 D. 稀 HNO_3 溶液

考试完毕, 试题随答题纸一起交回。

第 1 页 共 5 页

15. 用间接碘量法测定 BaCl_2 的纯度时, 先将 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 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

16. 在用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 法测定 Fe 时, 加入 H_3PO_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 Hg_2Cl_2 白色丝状沉淀

17. 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. $\text{pH}>10.0$

18. 用 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HCl}$ 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

19. 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

20. 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 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 和 CN^- 的测定

21. 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

22. 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

23. 用于鉴别甾类化合物的反应是:

- A. Hinsberg 试验 B. Lieberman-Burchard 反应 C. Claisen 反应 D. Clemmensen 反应

24. 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. β -D-甲基葡萄糖苷

25. 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

26. 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

27. 被稀 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

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. 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

30. 下列化合物中, 下画线标记的质子化学位移值 δ 由大到小的顺序是:



- A. ④>②>③>① B. ②>④>③>① C. ①>③>②>④ D. ④>②>①>③

二. 填空题 (每空 2 分, 共 30 分。请把答案写在答题纸上, 标明题号)

1. 当体系的状态发生改变时, 状态函数的变化只取决于 (1), 而与 (2) 无关。

2. 医学上溶液等渗、低渗、高渗是以 (3) 为标准的。临床上规定 c_{os} 在 (4) 之间的溶液为等渗溶液。

3. 根据价层电子互斥理论, BF_4^- 的构型为 (5)。

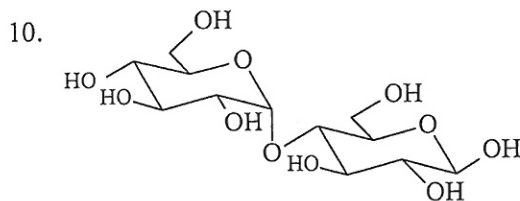
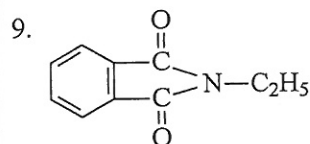
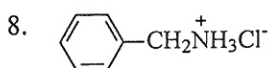
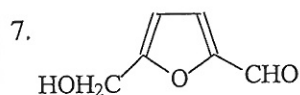
4. 水杨酸是二元酸 ($K_{a1}=1.06 \times 10^{-2}$, $K_{a2}=3.6 \times 10^{-14}$), 可作为消毒防腐剂。对于 $0.065 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 水杨酸溶液, 其 $\text{pH} =$ (6)。

5. 配合物硫酸一氯一氨二(乙二胺)合铬(III)的化学式为 (7)。

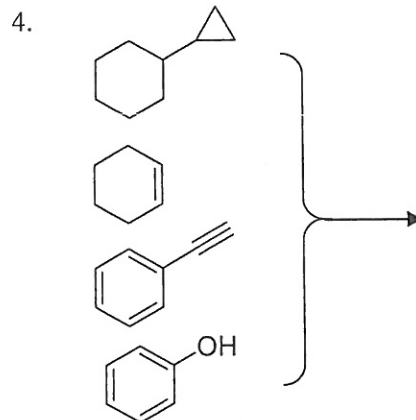
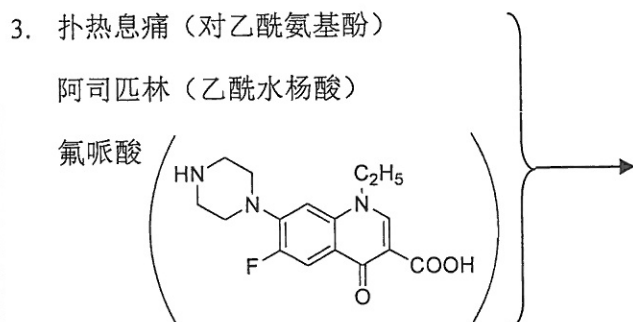
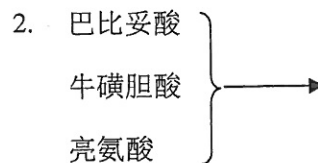
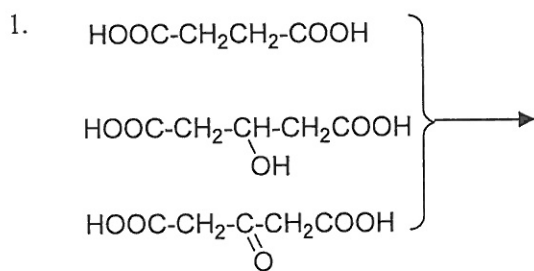
6. 某放射性元素的半衰期是 2 d, 现有该元素 5.0 mg, 经 (8) 后, 剩余 0.625 mg。
7. 在 pH=9~10 时, 用 EDTA 滴定 Pb^{2+} , 加入 NH_3-NH_4Cl 的作用是 (9), 加入酒石酸的作用是 (10)。
8. 以 c_{sp} 表示化学计量点时被滴定物质的浓度, 则一元弱酸碱能被准确滴定 ($\Delta pH = 0.3, E_t \leq 0.2\%$) 的条件是 $\lg(c_{sp}K_t) \geq$ (11); 金属离子 M 能用 EDTA 准确滴定 ($\Delta pM = 0.2, E_t \leq 0.1\%$) 的条件是 $\lg[c_{sp}K'(MY)] \geq$ (12)。
9. 用 NaOH 处理某 $(NH_4)_2SO_4$ 溶液, 该溶液的 pH 应为 (13) 时, 才能使 99.95% NH_4^+ 转变为 NH_3 。已知 $pK_a(NH_4^+) = 9.26$ 。
10. 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 (14); (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 (15)。

三. 命名或按要求写结构 (每小题 3 分, 共 30 分)

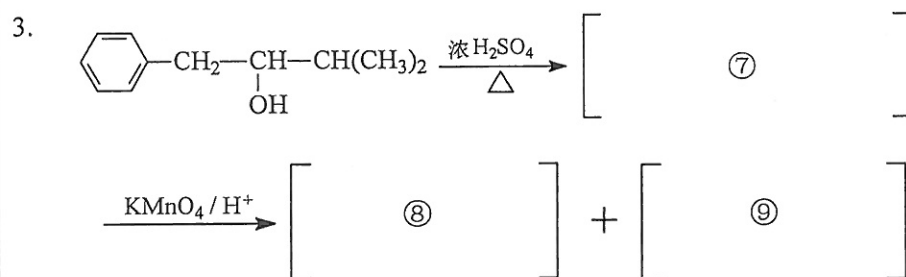
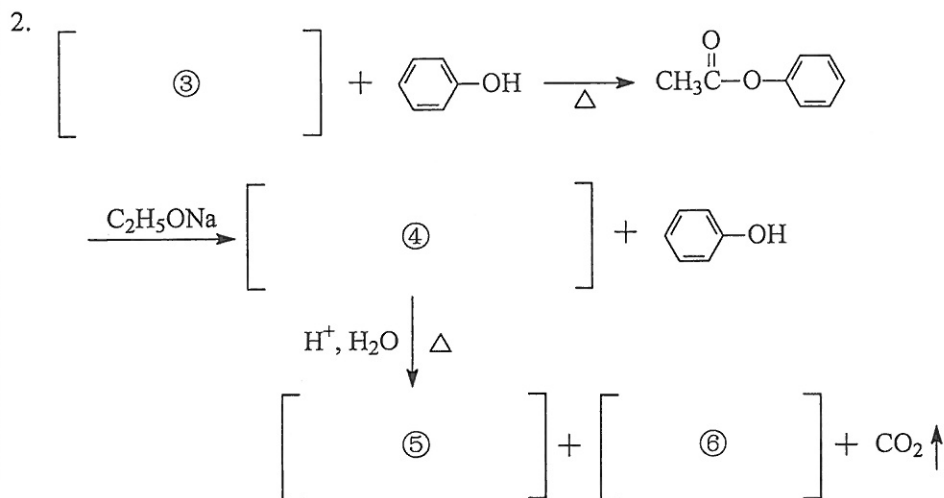
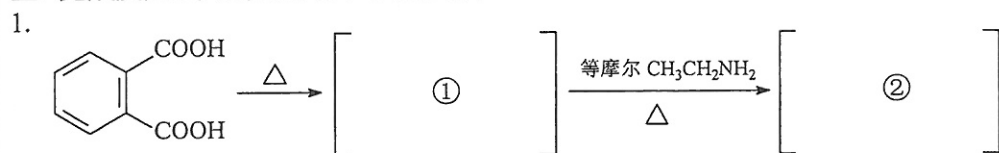
1. 2, 6-二甲基萘
2. 丙二酰脲的烯醇式异构体
3. 顺,顺,顺-9,12,15-十八碳三烯酸(ω 编码体系)
4. 1, 4-戊内酯
5. 草酰乙酸
6. 18-冠-6



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 3 分, 共 30 分)



六. 简答题 (6 道, 共 50 分)

1. 用 VB 法和 MO 法分别说明为什么 H_2 能稳定存在而 He_2 不能稳定存在? (8 分)
2. 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? (8 分)
3. 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? (8 分)
4. 银量法能否适用于以 $NaCl$ 标准溶液直接测定 Ag^+ ? 说明原因 (8 分)
5. 多糖为何没有还原性? (8 分)
6. 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。(10 分)

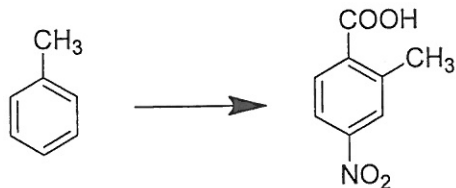
七. 结构推断题 (不必写推导过程, 每个化合物 2 分, 共 14 分)

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 cm^{-1} 附近有两个强吸收峰。D 的 1H NMR 谱 δ 值为 2.0(五重峰, 2H), 2.8(三重峰, 4H)。写出 A、B、C、D 的结构式。

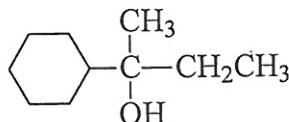
2. 化合物 A(C₆H₆O₂) 易被酸性的重铬酸钾溶液氧化为对-苯醌。化合物 B(C₆H₁₂O₆) 是 β-D-葡萄糖的 C₃ 差向异构体。在 HCl 存在下 A 和 B 可反应生成化合物 C(C₁₂H₁₆O₇)，C 可使 FeCl₃ 显色。写出 A 的结构式、B 的构象式和 C 的 Haworth 式。

八. 合成题 (2 道, 共 16 分)

1.



2. 以乙烯和 1-环己基乙醇为主要原料合成



九. 计算题 (4 道, 共 50 分)

1. (10 分) 25°C 时测得电池 (-) Ag(s) | AgCl(s) || HCl(c) | Cl₂(100kPa) | Pt(s) (+) 的电动势为 1.136 V, 已知 $\varphi^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.358 \text{ V}$, $\varphi^\ominus(\text{Ag}^+/\text{AgCl}) = 0.7996 \text{ V}$, 求 AgCl 的溶度积。

2. (15 分) 通过计算说明: 如何用 1.00 mol·L⁻¹ NaOH 中和 1.00 mol·L⁻¹ 丙酸(用 HPr 代表), 配制 1000 mL 总浓度为 0.100 mol·L⁻¹ 且 pH 5.00 的缓冲溶液。(丙酸 pK_a=4.86)

3. (10 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?

<i>f</i>	1	2	3	4	5	6
<i>t</i> _{0.05}	12.706	4.303	3.182	2.776	2.571	2.447

4. (15 分) pH=5.0 时, 以二甲酚橙为指示剂, 用 0.02000 mol·L⁻¹ EDTA 溶液滴定 0.02000 mol·L⁻¹ Zn²⁺ 溶液(其中含有 0.020 mol·L⁻¹ Ca²⁺), 计算终点误差。[pH=5.0 时: lgα_{Y(H)}}=6.6、pZn_t(二甲酚橙)=4.8; lgK(ZnY)=16.5, lgK(CaY)=10.7]。