

中山大学

2017 年攻读硕士学位研究生入学考试试题

科目代码: 668

科目名称: 化学综合

考试时间: 2016 年 12 月 25 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)

1. 相同温度下, 两种稀溶液之间不发生渗透。这两种溶液需满足:
A. 质量摩尔浓度相同 B. 物质的量浓度相同 C. 渗透浓度相同 D. 质量浓度相同
2. 在 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 饱和溶液中, $c(\text{Ca}^{2+}) = 2.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{PO}_4^{3-}) = 1.58 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 的溶度积为:
A. 5.1×10^{-27} B. 3.2×10^{-12} C. 6.3×10^{-18} D. 2.0×10^{-29}
3. 对 H_3PO_4 、 HCl 、 HNO_3 、 H_2SO_4 和 HClO_4 具有区分作用的溶剂是:
A. 冰醋酸 B. 水 C. 液氨 D. 乙醇
4. 下列有关氮族通性的说法, 错误的是:
A. 价电子组态为 ns^2np^3 B. 氮的氢化物只有 NH_3 一种
C. 磷原子可以作为中心原子形成配位键 D. 氮原子能够提供孤对电子形成配位键
5. 某体系从状态 1 到状态 2, 内能增加了 5 kJ, 若体系放热 15 kJ, 则体系对环境所做的功是:
A. 10 kJ B. 20 kJ C. -10 kJ D. -20 kJ
6. 具有下列电子组态的元素中, 第一电离能最小的是:
A. ns^2np^3 B. ns^2np^4 C. ns^2np^5 D. ns^2np^6
7. 某化学反应的速率常数为 $8.5 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 。此反应的半衰期为:
A. 8.15 min B. 4.25 min C. 2.67 min D. 0.56 min
8. 欲配制 $\text{pH} = 7.00$ 的缓冲溶液, 以下最适宜的缓冲对为: 已知 $K_a(\text{HAc}) = 1.8 \times 10^{-5}$, $K_b(\text{NH}_3) = 1.8 \times 10^{-5}$, H_2CO_3 的 $K_{a1} = 4.2 \times 10^{-7}$ 、 $K_{a2} = 4.7 \times 10^{-11}$, H_3PO_4 的 $K_{a1} = 7.1 \times 10^{-3}$ 、 $K_{a2} = 6.2 \times 10^{-8}$ 、 $K_{a3} = 4.4 \times 10^{-13}$ 。
A. $\text{HAc} \sim \text{NaAc}$ B. $\text{NH}_3 \sim \text{NH}_4\text{Cl}$ C. $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \sim \text{Na}_2\text{HPO}_4$ D. $\text{NaHCO}_3 \sim \text{Na}_2\text{CO}_3$
9. 下列四个量子数 (依次为 n, l, m, m_s), 合理的一组是:
A. (3, 1, 2, +1/2) B. (1, 2, 0, -1/2) C. (4, 2, 2, +1/2) D. (2, 2, 1, -1/2)
10. HCOOH 中的 C 原子的氧化值为:
A. -2 B. +2 C. +4 D. 0
11. 增加测定次数可以提高测定的精密性。平均值的标准偏差 S_x 与标准偏差 S 的比值是:
A. n B. $1/n$ C. $\sqrt{n}$ D. $1/\sqrt{n}$
12. 采用邻苯二甲酸氢钾为基准物标定 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液, 则每份基准物的称取量宜为: 已知 $M_r(\text{邻苯二甲酸氢钾}) = 204.2$ 。
A. 0.2 g 左右 B. 0.2 g ~ 0.4 g C. 0.4 g ~ 0.8 g D. 0.8 g ~ 1.6 g
13. 已知下列几种溶剂的 $\text{p}K_s$ (K_s 为质子自递常数) 是: 水 14.00、乙醇 19.1、甲醇 16.7。分别以这些溶剂为介质的酸碱滴定的突跃范围大小顺序是:
A. 水 > 乙醇 > 甲醇 B. 乙醇 > 甲醇 > 水 C. 甲醇 > 水 > 乙醇 D. 乙醇 > 水 > 甲醇
14. 在某浓度的碳酸溶液中加入氢氧化钠, 调节溶液 $\text{pH} = 7.38$ 。已知 H_2CO_3 的 $\text{p}K_{a1} = 6.38$, $\text{p}K_{a2} = 10.33$ 。此时溶液中 $[\text{HCO}_3^-] / [\text{H}_2\text{CO}_3]$ 为:
A. 1/10 B. 10 C. 1/2 D. 2
15. 分别在 $\text{pH} = 10.0$ 的氨性缓冲溶液中, 以及 $\text{pH} = 5.5$ 的六次甲基四胺缓冲溶液中, 用 EDTA 滴定相同浓度的 Zn^{2+} 。下列关于 pZn 的突跃范围大小判断正确的是:
A. 两者突跃范围大小相同 B. 前者突跃范围比后者大
C. 前者突跃范围比后者小 D. 上述三种情况都有可能

考试完毕, 试题随答题纸一起交回。

16. 配制硫代硫酸钠标准溶液时, 以下操作正确的是:

- A. 用煮沸的蒸馏水配制 B. 加少许 NaHCO_3 C. 配置后应存放 8-10 天 D. 配制后应立即标定

17. 关于液体样品的采集, 以下说法不正确的是:

- A. 对于组分分布比较均匀的物料, 可采用随机取样法进行采样
B. 如液体物料中含有固体微粒, 只需要采集液体物料即可
C. 液体物料分装于多个容器中, 应选取数个容器将物料混合均匀后再取样
D. 大容器中的液体物料, 需从容器上部、中部和下部分别采样

18. 在重量分析法中, 下列哪种现象可使沉淀更完全:

- A. 沉淀颗粒小 B. 盐效应 C. 酸效应 D. 同离子效应

19. 下列论述中不正确的是:

- A. Mohr 法主要用于 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 和 CN^- 的测定 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. 标定 AgNO_3 标准溶液可以采用银量法中的任意一种

20. 已知在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 介质中, $\varphi^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1.44 \text{ V}$ 、 $\varphi^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.68 \text{ V}$ 。此条件下以 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Ce}^{4+}$ 滴定 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Fe}^{2+}$ 至化学计量点时, 反应物及滴定产物的浓度为:

A. $[\text{Ce}^{4+}] = [\text{Fe}^{2+}] = 1.8 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{Ce}^{3+}] = [\text{Fe}^{3+}] \approx 0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

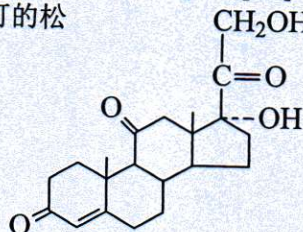
B. $[\text{Ce}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}] = 1.8 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{Ce}^{4+}] = [\text{Fe}^{3+}] \approx 0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

C. $[\text{Ce}^{4+}] = [\text{Fe}^{2+}] = 0.047 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{Ce}^{3+}] = [\text{Fe}^{3+}] = 0.003 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

D. $[\text{Ce}^{4+}] = [\text{Fe}^{3+}] = 0.047 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{Ce}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}] = 0.003 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

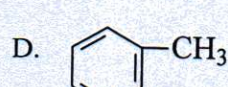
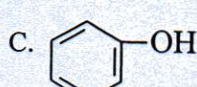
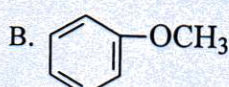
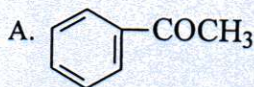
21. 肾上腺皮质激素可的松

分子中含手性碳原子的数目是:

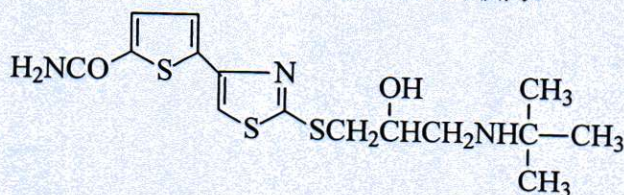


- A. 5 个 B. 6 个 C. 7 个 D. 8 个

22. 以下在 IR 谱图 $1690 \sim 1760 \text{ cm}^{-1}$ 处有吸收峰的化合物是:

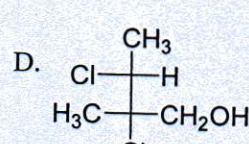
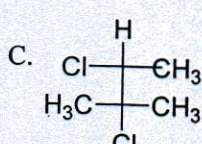
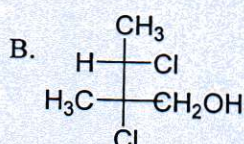
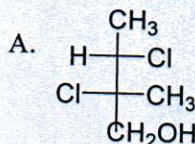


23. 抗高血压药阿罗洛尔 (结构如下) 含有的杂环母核为:



- A. 噻唑, 咪唑 B. 咪唑, 吡唑 C. 噻唑, 噻吩 D. 吡咯, 咪唑

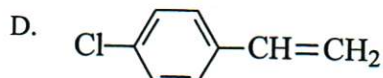
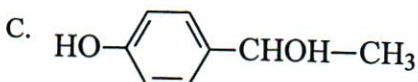
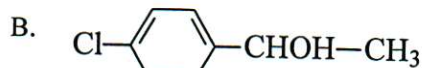
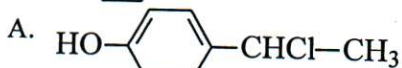
24. 与 构型相同的是:



25. 在 $\text{pH} = 7$ 的缓冲溶液中, 以阳离子为主要形式存在的氨基酸是:

- A. 赖氨酸 B. 甘氨酸 C. 谷氨酸 D. 酪氨酸

26. Clc1ccc(cc1)CClC 与氢氧化钾的醇溶液加热会生成:



27. 水杨酸比苯甲酸的酸性强, 主要原因是:

- A. 诱导效应 B. π - π 共轭 C. 分子内氢键 D. 分子间氢键

28. 不能发生缩二脲反应的是:

- A. 邻苯二甲酰胺 B. 蛋白质 C. 脲 D. 缩二脲

29. 在丙酮中含有少量的乙醛, 可用来鉴别其存在的试剂是:

- A. 2, 4-二硝基苯肼 B. Fehling 试剂 C. $I_2 / NaOH$ D. HCN / OH^-

30. 醇醛缩合需要的反应条件是:

- A. 浓 H_2SO_4 B. 浓 $NaOH$ C. 稀 H_2SO_4 D. 稀 $NaOH$

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. 配位化合物 $[Pt(NH_3)_2BrCl]$ 的命名是 (1), 中心原子的配位数为 (2)。

2. 利用 Hess 定律计算热效应只对于 (3) 反应才严格成立。将熵值增加作为判断自发过程的依据只能应用于 (4) 系统。

3. 比较下列两组物质熔沸点的高低: ① NaF (5) MgO ; ② NH_3 (6) PH_3 。(选填 > 或 <)

4. PCl_5 分子的几何构型为 (7), 其中 P 原子采取 (8) 杂化轨道成键。

5. Fe^{3+}/Fe^{2+} 电对的标准电极电势在加入 HCl 后会 (9); 加入邻二氮菲后会 (10)。(选填增加、降低或不变)

6. 判断下述情况对测定结果的影响: (选填偏高、偏低或不变)

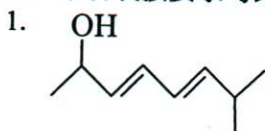
(1) $BaSO_4$ 法测定钡的含量, 沉淀中包藏了 $BaCl_2$, 会使测定结果 (11)。

(2) $BaSO_4$ 法测定钡的含量, 灼烧过程中部分 $BaSO_4$ 被还原为 BaS , 会使测定结果 (12)。

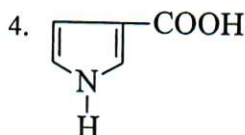
(3) 用 Volhard 法测定 Cl^- 时, 若不采用加硝基苯等方法, 会使测定结果 (13)。

7. 卤化银对卤化物和各种吸附指示剂的吸附能力如下: 二甲基二碘荧光黄 > Br^- > 曙红 > Cl^- > 荧光黄。如用 Fajans 法测定 Br^- 时, 应选 (14) 指示剂; 若测定 Cl^- , 应选 (15) 指示剂。

三. 命名或按要求写结构 (每小题 4 分, 共 20 分)

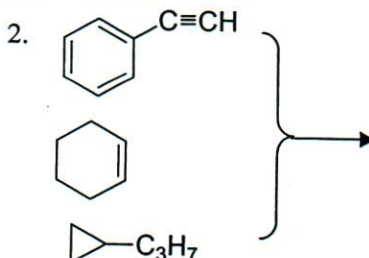
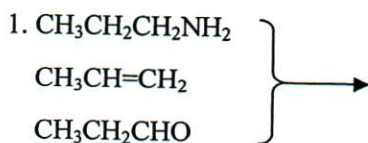


3. N-甲基-N-乙基苯胺

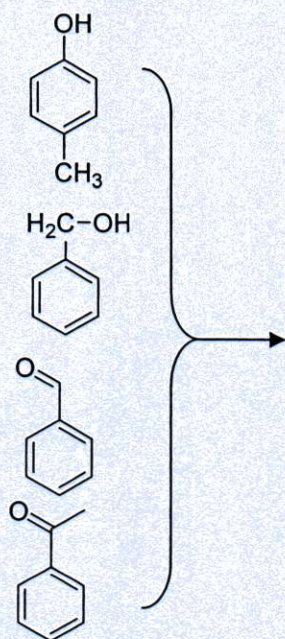


5. 3-溴丙醛最稳定的构象 (Newman 投影式)

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)

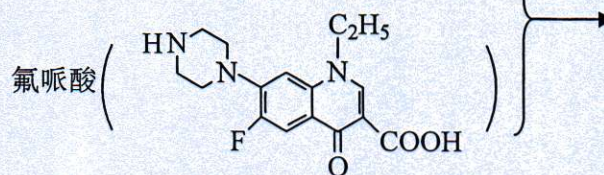


3.



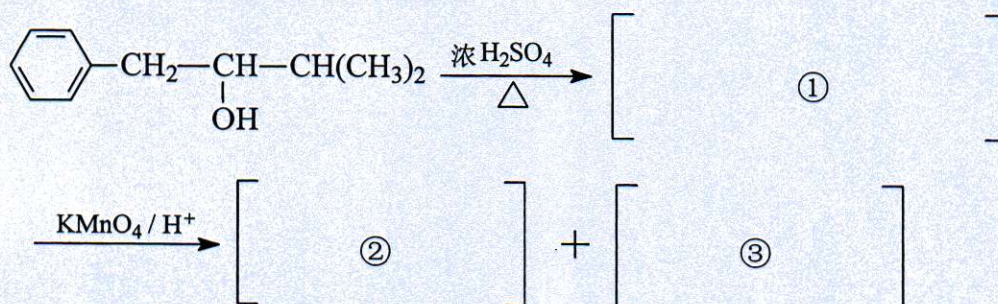
4. 扑热息痛(对乙酰氨基酚)

阿司匹林(乙酰水杨酸)

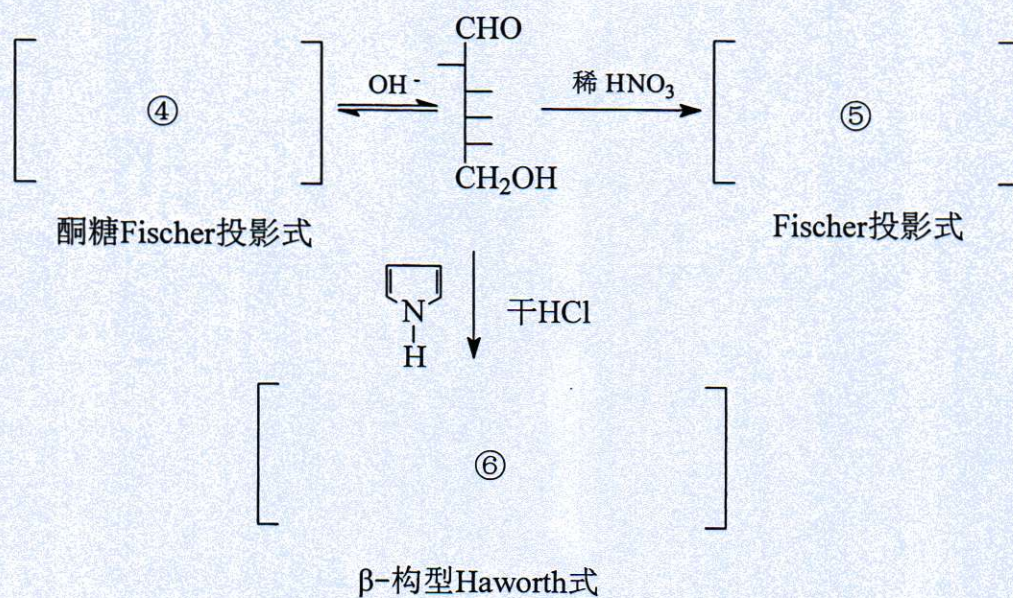


五. 完成反应式 (每空 3 分, 共 30 分)

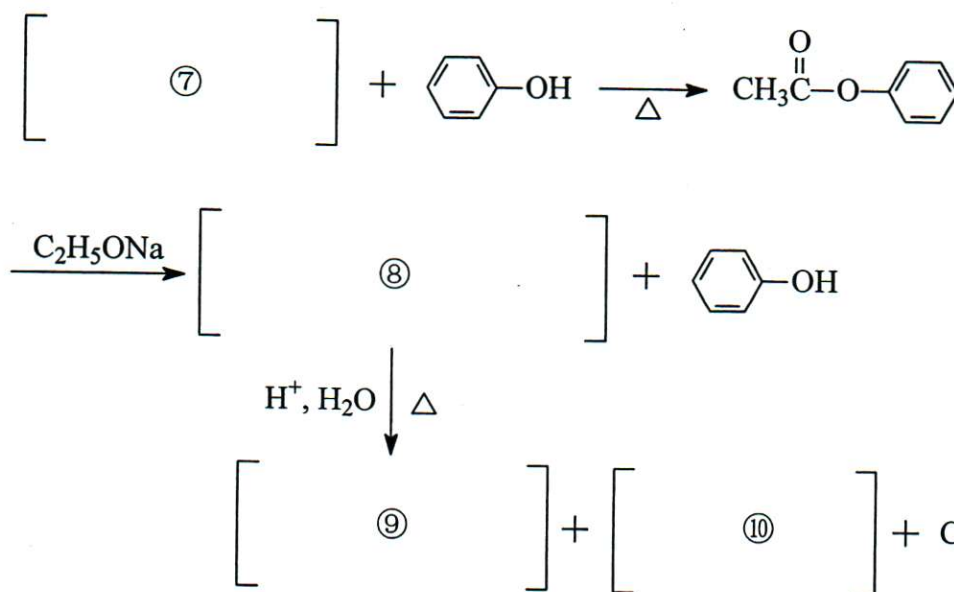
1.



2.



3.



六. 简答题 (5 道, 共 50 分)

- (12 分) 试分析比较沸点升高法、凝固点降低法和渗透压法测定溶质相对分子质量时的适用范围及优缺点。
- (8 分) 说明影响缓冲溶液 pH 及缓冲容量的主要因素。
- (10 分) 螯合剂的结构有何特点? 哪些因素影响螯合物的稳定性?
- (10 分) 现有 10 次测定结果分别为 97、94、98、100、87、86、95、88、60、98, 按 $P = 95\%$ 的要求, 试判断是否存在可疑值?

n	8	9	10
$Q_{0.05}$	0.54	0.51	0.49

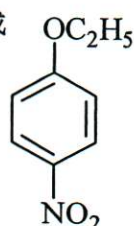
- (10 分) 利用生成 BaSO_4 沉淀在重量法中可以准确测定 Ba^{2+} 或 SO_4^{2-} , 但此反应用于容量滴定, 即用 Ba^{2+} 滴定 SO_4^{2-} 或相反滴定时却难以准确测定, 其原因何在?

七. 结构推断题 (不必写推导过程, 共 20 分)

- (10 分) 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。请写出 A、B、C、D、E 的结构式。
- (10 分) 化合物 A 的分子式为 $\text{C}_3\text{H}_6\text{Br}_2$, 与 NaCN 反应生成分子式为 $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2$ 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 $^1\text{H NMR}$ 谱 δ 值为 2.0 (五重峰, 2H)、2.8 (三重峰, 4H)。请写出 A、B、C、D 的结构式。

八. 合成题 (2 道, 共 20 分)

1. 从苯出发合成



2. 利用丙烯及必要试剂合成

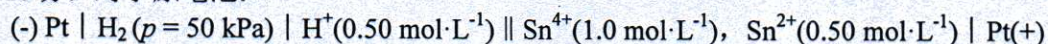


九. 计算题 (4 道, 共 50 分)

1. (10 分) (1) 计算临床使用的生理盐水的渗透浓度。(2) 测得人的血浆在 -0.56°C 凝固, 则 37°C 血浆的渗透压为多少? 已知水的 $K_f = 1.86 \text{ K}\cdot\text{kg mol}^{-1}$ 。

2. (15 分) (1) 肺进行呼吸时, 吸入的 O_2 与肺脏血液中的血红蛋白 Hb 反应生成氧合血红蛋白 HbO_2 , 反应式为 $\text{Hb} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HbO}_2$, 该反应对 Hb 和 O_2 均为一级, 速率常数 $k = 2.1 \times 10^6 \text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$ 。已知肺脏血液中血红蛋白的正常浓度为 $8.0 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 O_2 的浓度为 $1.6 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 计算氧合血红蛋白在肺脏血液中的正常生成速率。(2) 301 K 时鲜牛奶大约 4 h 变酸, 但在 278 K 的冰箱中可保持 48 h 不变酸。若反应速率与牛奶变酸的时间成反比, 计算牛奶变酸反应的活化能。

3. (10 分) 对于原电池:



(1) 写出原电池总反应。(2) 已知 $\varphi^{\ominus}(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0.154 \text{ V}$, 试计算此原电池的电动势 E 。

4. (15 分) 取某一元弱酸 (HA, 纯品) 1.250 g , 用水溶解至 50.00 mL , 用 $0.09000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ 标准溶液滴定至化学计量点, 消耗标准溶液 41.20 mL 。已知该弱酸的 $K_a = 1.26 \times 10^{-5}$ 。(1) 求该弱酸的摩尔质量。(2) 化学计量点时溶液中的主要物质是什么? 并计算其浓度。(3) 试计算化学计量点时的 pH。(4) 可选择何种指示剂?