

四川大学

2003年攻读硕士学位研究生入学考试试题

考试科目：化学综合

科目代码：708

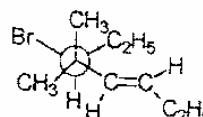
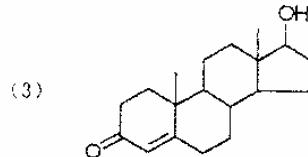
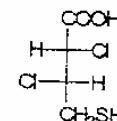
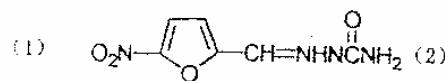
适用专业：生化与分子生物、医学、药物化学、环境科学
微生物学、生物化学、药理学
(试题共10页)

(答案必须写在答卷纸上, 写在试题上不给分)

有机化学 (共40分)

一. 有机化合物的命名

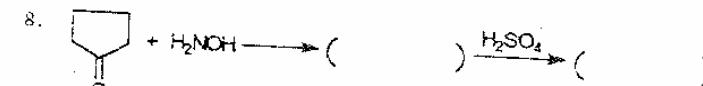
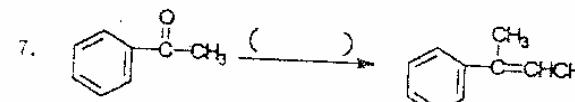
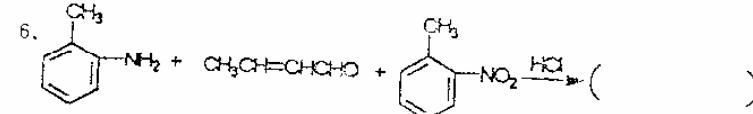
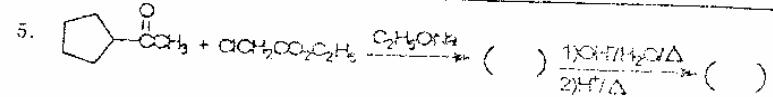
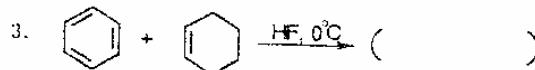
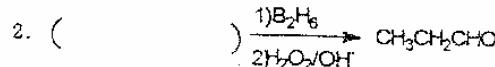
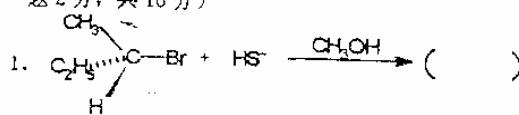
1. 用系统命名法命名下列化合物 (4分)



2. 写出下列化合物的结构式 (4分)

- (1) 反-4-甲基环己基甲醛 (优势构象) (2) 二苯基并-18-冠-6
(3) 1,4-二甲基二环[2.2.2]辛烷 (4) 3-羟甲基-4-羟基吡啶

二. 完成下列反应 (若为立体选择性反应, 须写出产物的立体构型 (每小题2分, 共16分)



三. 由指定原料合成下列化合物 (其他试剂任选, 每小题5分, 共10分)



四. 推测下列化合物的结构 (共6分)

化合物A (C₆H₈O) 与 Br₂/CCl₄, Na₂苯肼均不发生反应。A 不溶于水, 但在酸或碱催化下可水解得到 B (C₆H₁₀O₂)。B 与等摩尔的高碘酸作用可得到甲醛和 C (C₆H₆O)。C 有碘仿反应。试写出 A, B, C 的可能结构及相关反应式。

分析化学部分 (40 分)

一、填空题 (30 分, 每空 1 分)

- 写出 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 在水溶液中的质子条件式: _____。
- HClO_4 和 HCl 的酸强度不同, 但在水中, 二者的强度差别消失, 水是二者的_____; 而 HCl 和 HAc 在水中表现出不同的酸强度, 水在这里起到了_____效应。
- 络合滴定中的封闭现象是指_____, 可加入_____消除干扰。
- 药典规定测定 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 含量的方法为: 取样 0.5 g, 精密称定, 置碘瓶中, 加水 50ml 溶解后, 加 HAc 4ml, KI 2 g, 用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.1mol/L) 滴定, 近终点时加入淀粉指示液, 继续滴定至蓝色消失, 即达终点。问: ①取 0.5 g 左右样品的原因是_____; ②写出取下列溶剂和试剂所用量器或容器: 50ml 水_____, 4ml HAc _____, 2 g KI _____; ③近终点时加入淀粉指示液的原因是_____. ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的分子量为 249.7)
- 指示电极是指电位随_____的电极, 参比电极的电位_____。
- 离子对色谱是在流动相中加入_____试剂, 被分析的样品离子在流动相中与_____, 从而增加样品在非极性固定相中的溶解度, 使分配系数增加, 改善分离效果; 离子抑制色谱则是通过调节流动相的_____, 抑制_____, 增加样品在固定相中的溶解度, 以达到分离有机弱酸弱碱的目的。
- 称取维生素 C 0.05g 溶于 100ml 的 0.005mol/L 硫酸溶液中, 在准确量取此溶液 2.0ml 稀释至 100ml, 取此溶液于 1cm 吸收池中, 在 λ_{\max} 245nm ($E_{1\text{cm}}^{1\%} 245\text{nm}=560$) 处测得 A 值为 0.551, 样品中维生素 C 的百分含量为_____. 在 λ_{\max} 处测定的原因是_____。
- 用 pH 计测定溶液的 pH 值, 用 $\text{pH}=4.00$ 缓冲液, 25°C 时测得电动势为 0.209V。改用未知溶液代替缓冲溶液, 测得电动势为 0.312V, 该未知溶液 pH 值为_____。
- 测定
- 含量可用三种方法: 其中化学分析法为_____法, 滴定剂为_____指示剂为_____; 两种仪器分析法为_____和_____, 其选择依据分别是_____和_____。
- 偏离 Beer 定律的光学因素有_____, _____, _____ 和_____。

二、选择题 (10 分, 每题 1 分)

- 测定头发中微量锌含量, 应选择 ()
A. EDTA 滴定法 B. 离子选择性电极法 C. 原子吸收分光光度法
- 用 NaOH 液滴定苯甲酸溶液, 应选指示剂为 ()
A. 甲基红 B. 酚酞 C. 结晶紫
- 指出下列关于吸附色谱叙述错误的是 ()
A. 组分极性增加, 从溶液中被吸附的作用越强
B. 流动相的极性越强, 溶质越容易被固定相所吸附
C. 吸附剂的活度级数越小, 对溶质的吸附力越大
- GC 进行定量分析时, 最常用的方法是 ()
A. 内标法 B. 归一化法 C. 外标一点法
- 混合碳酸盐的测定: 采用双指示剂法, 用酚酞作指示剂消耗盐酸体积为 V_p , 在加甲基橙作指示剂消耗盐酸体积为 V_M , 若 $V_M > V_p > 0$, 则该碳酸盐含 ()
A. Na_2CO_3 , NaHCO_3 B. Na_2CO_3 C. Na_2CO_3 , NaOH
- 关于薄层色谱叙述错误的是 ()
A. 在固定的色谱条件下, 比移值相同的是同一物质
B. 在固定的色谱条件下, 比移值不同则不是同一物质
C. 在固定的色谱条件下, 同一物质的比移值相同
- 银量法采用吸附指示剂, 要求胶体颗粒对指示剂的吸附力 ()
A. 应略小于被测离子的吸附力
B. 应略大于被测离子的吸附力
C. 应小于被测离子的吸附力
- 药典规定“恒重”是指 ()
A. 供试品连续两次干燥或灼烧后其重量不变
B. 供试品连续两次干燥或灼烧后其重量差异不超过 0.1mg
C. 供试品连续两次干燥或灼烧后其重量差异不超过 0.3mg
- 荧光光谱与激发光谱的关系的叙述错误的是 ()
A. 荧光波长大于激发光波长
B. 荧光波长小于激发光波长
C. 荧光光谱的形状与激发光波长无关
- 下列各种振动形式, 哪个是红外非活性振动 ()
A. CH_3-CCl_3 $\nu(\text{C}-\text{C})$
B. CH_3-CH_3 $\nu(\text{C}-\text{C})$
C. SO_2 $\nu_s(\text{SO}_2)$

生物化学部分 (40 分)

一、名词解释 (10 分, 每题 1 分)

1. peptide unit
2. T_m 值
3. 碱基互补
4. 核 酸
5. 酶的特异性
6. 变构调节
7. 分子杂交
8. 遗传中心法则
9. 必须氨基酸
10. 基因表达

二、填空 (10 分, 每空 0.5 分)

1. 复制是遗传信息从_____传递至_____；翻译是遗传信息从_____传递至_____。
2. 生物体内的代谢调节在不同的水平上进行，其中主要通过改变关键酶的_____或_____以影响酶的活性，从而对物质代谢进行调节，称为_____水平的调节。
3. DNA 合成的方向_____，RNA 转录的方向_____，蛋白质合成的方向_____。
4. 在酶浓度不变的情况下，底物浓度对酶促反应速度的作用呈_____线，双倒数作图呈_____线。
5. 乙酰 CoA 进入三羧酸循环，还是形成脂体，由细胞中_____浓度决定。
6. 蛋白质变性主要是其_____结构被破坏，而其_____结构仍可完好无损。
7. DNA 的基本功能是_____和_____。
8. Southern 印迹法、Northern 印迹法和 Western 印迹法是分别用于研究_____、_____和_____分析的相关技术。

三、简答题 (20 分, 每题 5 分)

1. 如何判定核酸样品的纯度以及是否为天然双链分子。
2. 蛋白质的氨基酸序列和核酸的核苷酸序列、生物功能有怎样的关系，蛋白质的氨基酸序列与其立体结构有何关系？

四、从一种混合的溶液分离四个蛋白成分，它们分子量和等电点如下：

蛋白成分	分子量	等电点
A	10000	10
B	54000	9
C	32000	8
D	8000	5

- (1) 采用凝胶分子筛层析分离，其流出的先后顺序是什么？
- (2) 采用阳离子交换层析分离，其流出的先后顺序是什么？
4. 基因工程中，为了分离得到所表达的一个外源基因的产物并保持其活性，常利用各种方法进行分离，请根据下列要求写出具体的方法的名称。
 - (1) 利用溶解度差异进行分离。
 - (2) 利用蛋白质分子大小进行分离。
 - (3) 根据不同电荷进行分离。
 - (4) 已制备有该产物的抗体进行分离。
 - (5) 产物的浓缩。
 - (6) 产物纯度的鉴定。

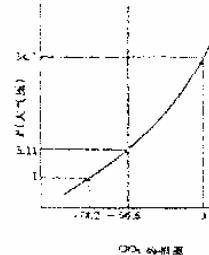
物理化学部分 (30 分)

一、选择一个正确答案填入括号内 (每题1.5分, 共21分)

- (1). 已知反应 $C(\text{金刚石}) + O_2(g) = CO_2(g)$ 的反应热 ΔH°_f , 下列说法中不正确的是:
- ΔH°_f 为 C(金刚石) 的标准燃烧焓。
 - ΔH°_f 为 $CO_2(g)$ 的标准生成焓。
 - ΔH°_f 应为负值。
 - ΔH°_f 与 ΔU°_f 近似相等。
- (2). 在1atm下, I_2 在水和 CCl_4 中的分配已达平衡, 无 I_2 固体存在时, 体系的自由度为:
- 0
 - 1
 - 2
 - 3
- (3). 二种纯液体混合成为理想溶液, 混合过程的:
- $\Delta V=0, \Delta H=0$
 - $\Delta V=0, \Delta H<0$
 - $\Delta V>0, \Delta H=0$
 - $\Delta V=0, \Delta H>0$
- (4). 在1atm下, 液体A的沸点比液体B高, 二者混合后生成恒沸点的气液平衡体系, 在恒沸点上, B物质在气相中的组成 y_B 与在液相中的组成 x_B 间的关系为:
- $y_B > x_B$
 - $y_B < x_B$
 - $y_B = x_B$
 - 不能确定, 可能恒沸点是最低恒沸点还是最高恒沸点有关

(5). 在图中可以看到, 常温下 CO_2 在钢瓶中快速放出钢瓶后为气体:

- 在钢瓶中为固体, 快速放出钢瓶后为气体
- 在钢瓶中为液体, 快速放出钢瓶后为气体或固体
- 在钢瓶中为液体, 快速放出钢瓶后为气体(只有气体)
- 在钢瓶中为固体, 快速放出钢瓶后为气体或液体



(6). 下列化合物中, 哪一个的无限稀释摩尔电导率不能用 A_∞ 对 \sqrt{c} 作图外推至 $c \rightarrow 0$ 求得?

- | | |
|---------------|-------------|
| A. $AgNO_3$ | B. $CaCl_2$ |
| C. CH_3COOH | D. $ZnSO_4$ |

(7). 由基元反应构成的复杂反应 $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B \xrightleftharpoons{k_3} C$, 物质B的浓度变化为

- $dc_B/dt = k_2 c_A + k_3 c_C - k_1 c_B$
- $dc_B/dt = k_2 c_B + k_3 c_C - k_1 c_A$
- $dc_B/dt = k_1 c_A - k_2 c_B - k_3 c_C$
- $dc_B/dt = k_1 c_A - k_2 c_B - k_3 c_B$

(8). 某1-1级对峙反应 $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$, 其活化能 $E_{A_1} < E_{B_2}$, 要使反应顺利向右进行, 应选择以下哪个反应条件?

- 反应初期温度高, 后期温度低。
- 反应初期温度低, 后期温度高。
- 全部反应过程都在低温下进行。
- 全部反应过程都在高温下进行。

(9). 某化学反应为一级反应, 在不同时刻 t , 测定反应物浓度 c , 计算反应速率常数 k 。若实验中误在反应进行一段时间后才开始计时, 并将此时计作 t_0 , 此时的浓度计作 c_0 , 这个错误将使测得的速率常数 k

- A. > 真值。
C. = 真值。

- B. < 真值。
D. ≠ 真值，但不能确定大小。

()10. 在化学反应 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} + \text{C}_2\text{H}_5\text{I} \rightarrow (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NI}$ 中，产物的极性大于

反应物的极性。则该反应在下列哪种溶剂中进行的速度最快？

- A. 苯
B. 氯苯
C. 对甲氧基苯
D. 硝基苯

()答错扣分！11. 直径不均匀的毛细管内装有少量液体，如下图所示，平衡后液体将在管内何位置（请选择A或B）？



平衡前



A



B

()12. 洁净的液体缓慢加热至沸点时，液体不沸腾，称为过热的液体。

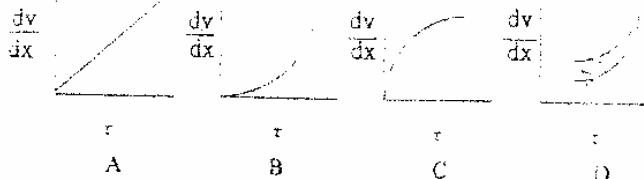
若要使其沸腾，需继续加热至超过沸点温度，这主要是因为：

- A. 温度升高，液体密度减小，液体深度所产生的压强减小。
B. 温度升高，液体的粘度减小，液体容易沸腾。
C. 温度升高，液体的平衡蒸气压升高。
D. 温度升高，液体的表面张力下降，弯曲液面上的附加压强下降。

()13. 微小晶体与普通晶体比较，下列哪一性质不正确？

- A. 微小晶体的化学势较高。
B. 微小晶体的蒸气压较小。
C. 微小晶体的溶解度较大。
D. 微小晶体的熔点较低。

()14. 下面是一些典型的流变曲线，何者属于越搅拌越粘稠？



二、(4分) 阿司匹林的水解为一级反应，100°C温度下速率常数为 7.92 s^{-1} ，活化能为 56.48 kJ/mol ，求17°C下水解30%需多少天？

三、(3分) 已知 $\text{NH}_3(\text{g})$ 的 $\Delta_f G_m^{\circ}(298\text{K}) = -16.63 \text{ kJ/mol}$ ， $\Delta_f H_m^{\circ}(298\text{K}) = -46.19 \text{ kJ/mol}$ 。求反应： $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NH}_3(\text{g})$ 在 500 K 温度下的 $\Delta_f G_m^{\circ}(500\text{K})$ 和 $K_p^{\circ}(500\text{K})$ 。此反应的反应热 $\Delta_r H_m^{\circ}$ 可视为不随温度而变的常数。