

中山大学

二 00 九年攻读硕士学位研究生入学考试试题

科目代码: 652

科目名称: 综合化学

考试时间: 1 月 11 日 上午

考生须知

全部答案一律写在答题纸上,
答在试题纸上的不得分! 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 (每题 1 分, 共 25 分)

1. 由 10 mL $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KCl 和 100 mL $0.002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 AgNO_3 溶液混合制备 AgCl 溶胶, 为使其聚沉, 所用下列电解质的聚沉值由小到大的顺序为 ()

- A. $\text{KCl} < \text{AlCl}_3 < \text{ZnSO}_4$ B. $\text{KCl} < \text{ZnSO}_4 < \text{AlCl}_3$ C. $\text{ZnSO}_4 < \text{KCl} < \text{AlCl}_3$
D. $\text{AlCl}_3 < \text{ZnSO}_4 < \text{KCl}$ E. $\text{ZnSO}_4 < \text{AlCl}_3 < \text{KCl}$

2. 用来表示核外某一电子基态运动状态的下列各组量子数中, 哪一组是合理的? ()

- A. (2, 2, -1, +1/2) B. (2, 1, 0, -1/2) C. (3, 2, 2, -1)
D. (3, -1, 0, +1/2) E. (2, 3, 1, -1/2)

3. 按酸碱质子理论考虑, 在水溶液中既可作酸亦可作碱的物质是 ()

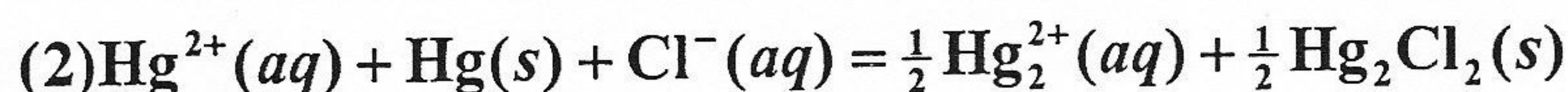
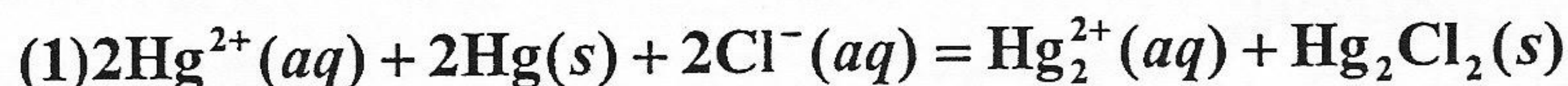
- A. Cl^- B. NH_4^+ C. HCO_3^- D. H_3O^+ E. CO_3^{2-}

4. 经分析某化合物组成为: Cr 21.37%, NH_3 34.93%, Cl 43.70%。称取该化合物 0.2434 g, 以适量水溶解, 然后加入适量的 $\text{AgNO}_3(\text{aq})$, 得白色沉淀, 经干燥称重, 获得 0.2866 g 沉淀, 该化合物的正确的化学式为 ()

已知: AgCl 的相对分子量为 143.4, Cr 的原子量为 52.00

- A. $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ B. $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_3$ C. $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}]\text{Cl}_2$
D. $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3]$ E. $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$

5. 下列两电池反应:



其标准电池电动势分别为 E_1^θ 和 E_2^θ , 则 E_1^θ 与 E_2^θ 的关系是 ()

- A. $E_1^\theta = E_2^\theta$ B. $E_1^\theta = -E_2^\theta$ C. $E_1^\theta = 2E_2^\theta$
D. $2E_1^\theta = E_2^\theta$ E. $E_1^\theta = -2E_2^\theta$

6. 下列对有效数字位数判断错误的是:

- A. 1.0003 (5 位) B. 1.000 (4 位) C. 0.7000 (5 位)
D. 5.00×10^3 (3 位) E. $\text{p}K_a = 3.64$ (2 位)

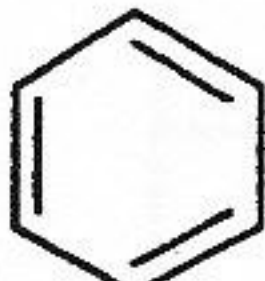
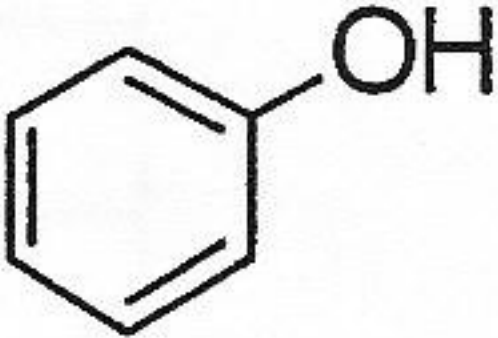
7. 某一弱酸型指示剂 HIn 的 $\text{p}K_{\text{HIn}} = 4.1$, 那么它的理论变色范围是:

- A. 2.1~3.1 B. 3.1~4.1 C. 3.1~5.1 D. 4.1~5.1 E. 4.1~6.1

8. 间接碘量法中加入淀粉指示剂的适宜时间是:

考试完毕, 试题和草稿纸随答题纸一起交回。

第 1 页 共 6 页

- A. 滴定开始前 B. 滴定开始后 C. 滴定至近终点时
D. 滴定至无色时 E. 哪时加入都无影响
9. 螯合滴定时, 用铬黑 T 作指示剂时最适宜的 pH 值为:
A. 9-10.5 B. >11.6 C. 7-11 D. <6.3 E. 6.3-11.6
10. 下列哪一种物质只能用间接法配置标准溶液?
A. $K_2Cr_2O_7$ B. 硼砂 C. 无水 Na_2CO_3 D. NaOH E. 邻苯二甲酸氢钾
11. 己醛糖所存在的异构体的总数为多少?
A. 8 B. 16 C. 32 D. 64
12. L-丙氨酸在 $pH = 11$ 时, 主要以哪种形式存在?
A. $\begin{array}{c} \text{COO}^- \\ | \\ ^+\text{H}_3\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ B. $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ ^+\text{H}_3\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ C. $\begin{array}{c} \text{COO}^- \\ | \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ D. $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$
13. 下列各化合物的分子量相近, 其沸点最低的是:
A. 甲醚 B. 乙醇 C. 乙醛 D. 甲酸
14. 下列化合物在水中的溶解度最大的是:
A. 石油醚 B. 乙醇 C. 丙酮 D. 氯仿
15. 下列化合物酸性由大到小的顺序为:
a. 苯酚 b. 对硝基苯酚 c. 间硝基苯酚 d. 乙酸
A. $a > b > c > d$ B. $b > d > c > a$ C. $d > c > b > a$ D. $d > b > c > a$
16. 下列各化学键的 IR 吸收波数最高的是:
A. $\text{H}-\text{C}=\text{}$ B. $\text{C}\equiv\text{C}$ C. $\text{C}=\text{O}$ D. $\text{C}-\text{O}$
17. 下列各化合物 UV 特征吸收峰的 λ_{\max} 由大到小的顺序是:
a.  b. $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ c. $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$ d. 
A. $a > d > c > b$ B. $b > c > a > d$ C. $d > a > c > b$ D. $d > b > c > a$
18. 不能与土伦试剂发生反应的是:
A. 苯甲醛 B. 乙醛 C. 丙酮 D. 2-羟基丙酸
19. 下列碳正离子中最稳定的是:
A. $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ B. $(\text{CH}_3)_2\text{CH}^+$ C. CH_3CH_2^+ D. CH_3^+
20. 下列试剂中不能作为亲核试剂的是:
A. 苯肼 B. 巯基乙醇 C. 格氏试剂 D. 氯化乙铵
21. 下列化合物中进行亲电取代反应活性最低的是:
A. 甲苯 B. 苯 C. 硝基苯 D. 苯胺
22. 下列化合物中不能发生变旋现象的是:
A. D-glucose B. methyl D-glucoside C. Lactose D. D-fructose
23. 下列化合物中下划线的 α -H 活性最高的是:
A. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ B. $\text{CH}_3\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ C. $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5$ D. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$
24. 下列脂中属于酯类化合物的是:
A. 脂肪 B. 角鲨烯 C. 胆固醇 D. 前列腺素

25. 消去反应不符合 Zaitsev 规则的是:

- A. 醇在酸性条件下的失水反应
B. 2-碘丁烷在碱的醇溶液中脱碘化氢的反应
C. 季铵碱受热条件下的 Hoffmann 消去反应

二. 填空题 (每空 0.5 分, 共 25 分)

- 原子晶体, 其晶格结点上的微粒之间的力是 (1), 这类晶体一般熔沸点 (2)。
- 配位化合物 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$ 的配位数是 (3), 配位原子是 (4), 该配合物命名为 (5)。
- 放射性元素 ^{201}Pb 的半衰期为 8 h, 则 1 g ^{201}Pb 经过 24 h 衰变后还剩 (6) g。
- 某三元酸 H_3A 的 $\text{p}K_{\text{a}1}=4.00$, $\text{p}K_{\text{a}2}=7.00$, $\text{p}K_{\text{a}3}=10.00$ 。现将 $0.20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_3\text{A}$ 50 mL 与 $0.20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 75 mL 混合, 则混合液的 pH 为 (7), 其渗透浓度为 (8)。
- 已知反应 $\text{CCl}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CHCl}_3$, 在 90°C 时的速率常数为 $3.11 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, 70°C 时为 $1.71 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, 则该反应的活化能为 (9), 其在 50°C 时的速率常数为 (10)。
- 两组数据的显著性检验顺序是先进行 (11) 检验确认两组数据的精密度 (或 (12) 误差) 无显著性差异后, 再进行 (13) 检验确定两组数据的均值是否存在显著性差异。
- 在进行滴定分析时, 当加入的滴定剂的量与被测物质的量正好符合反应式所表示的计量关系时, 称反应达到了 (14); 滴定时指示剂改变颜色时即停止滴定, 该点称为 (15); 实际滴定时这两点往往不一致, 由这种不一致造成的误差称为 (16)。
- 以下各种滴定, 除了被测物和滴定剂的浓度以外, 影响滴定突跃的另一主要因素是:

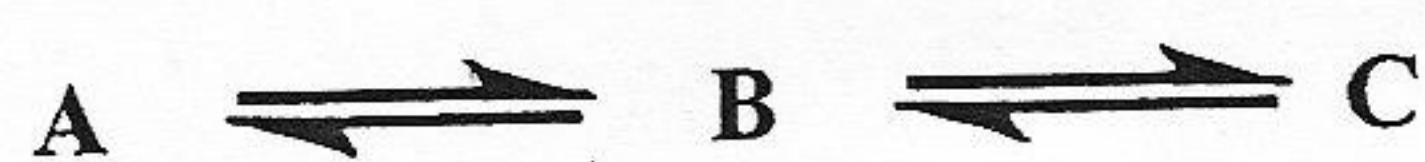
滴定类型	影响滴定突跃大小的主要因素
酸碱滴定	(17)
配位滴定	(18)
氧化还原滴定	(19)
沉淀滴定	(20)

- 根据杂化轨道理论, 碳原子存在 (21)、(22) 和 (23) 三种杂化形式。乙烯分子中的碳原子属于 (24) 杂化, 其 $\text{C}=\text{C}$ 键中的一个键为 (25) 键, 另一个键为 (26) 键。
- 有机化合物的分子间或分子内存在各种非共价作用, 主要包括 (27)、(28)、(29)、离子键和范德华力等。
- 分子的离域作用是指分子中 (30) 个以上的 p 轨道相连并相互平行而重叠, 导致这些 p 轨道上的电子的活动范围 (31)。因此, 离域作用使分子更加稳定。
- 根据分子轨道理论, 苯分子中的 6 个 p 轨道组成 (32) 个分子轨道, 其中 (33) 个是成键轨道, (34) 个是反键轨道, 6 个电子成对地占据 (35) 键轨道。
- 一个热力学控制的反应存在两个能量不等的产物, 该反应主要获得能量 (36) 的产物。
- 某基元反应的反应物能量比产物低, 根据 Hammond 假说, 该反应过渡态的结构和能量与 (37) 接近。
- 化合物 4-甲基-3-戊烯-2-酮的红外光谱中, 在 1700cm^{-1} 附近的吸收峰是分子中 (38) 基的振动吸收峰, 在 1600cm^{-1} 附近的吸收峰是分子中 (39) 基的振动吸收峰。

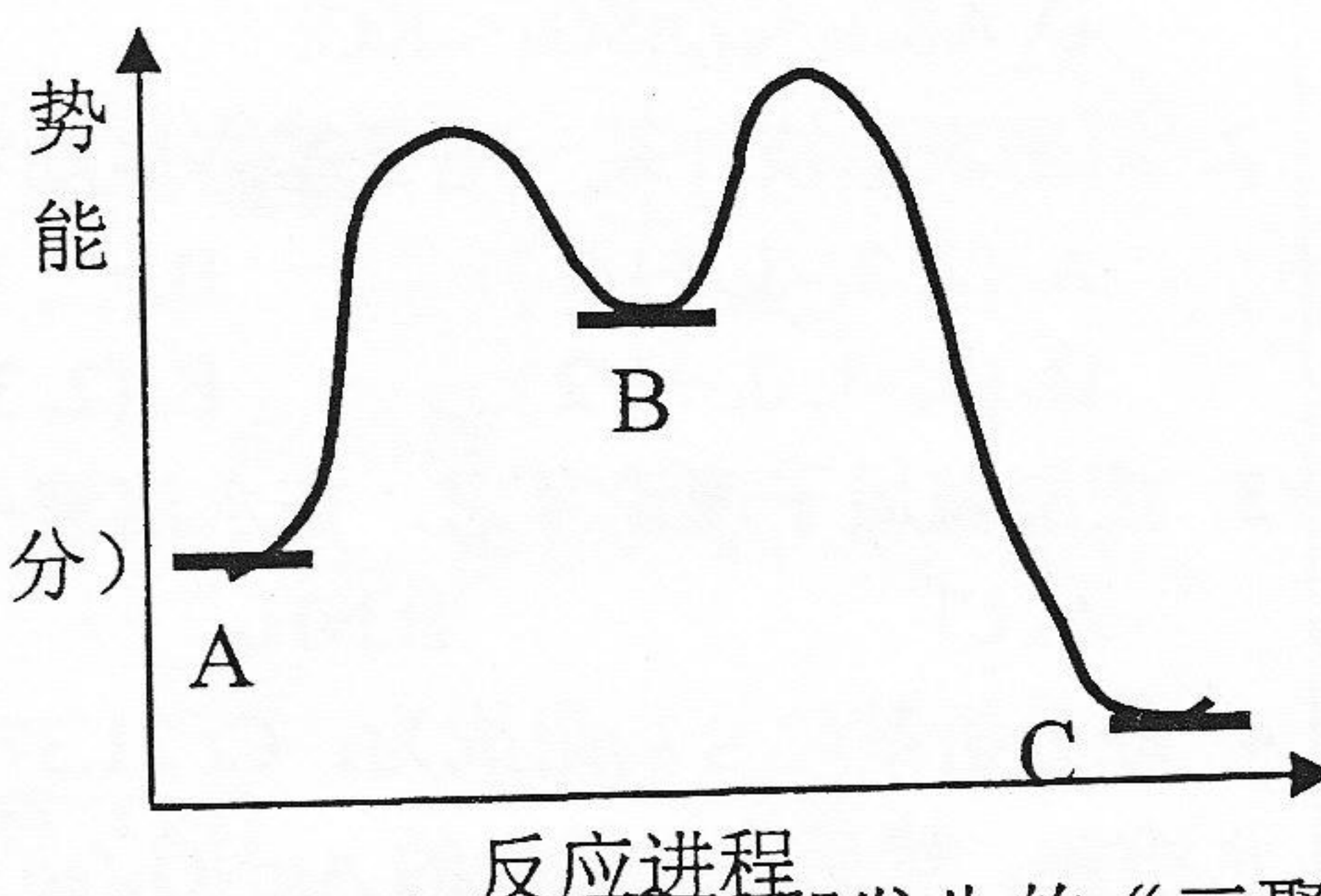
16. 在紫外-可见吸收光谱中, 通常把吸收峰向长波方向移动的现象称为 (40), 吸收峰向短波方向移动的现象称 (41)。
17. 按照键的断裂方式的不同, 可将化学反应分为 (42) 反应和 (43) 反应两大类。
18. 脱氧核糖核酸 (DNA) 的结构单元是 (44), 它是由 (45)、(46) 和 (47) 三部分组成的。
19. 亲核取代反应按照反应机理的不同主要分为 (48) 反应和 (49) 反应两大类。其中 (50) 反应的反应过程涉及到碳正离子中间体。

三. 概念题 (20 分)

- 什么是稀溶液的依数性? (2 分)
- 试解释杂化和杂化轨道的概念。(2 分)
- 溶液中铜离子浓度测定 6 次的数据为: 58.2, 61.0, 56.6, 61.5, 53.8, 56.9 ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), 试求: 测定结果的标准偏差 (1 分)、相对标准偏差 (1 分), 平均值的标准偏差 (1 分), 置信度为 95% 时平均值的置信区间 (2 分)。(已知: $t_{0.05,5}=2.571$, $t_{0.05,6}=2.447$, $t_{0.05,7}=2.365$)
- 一个二步反应:



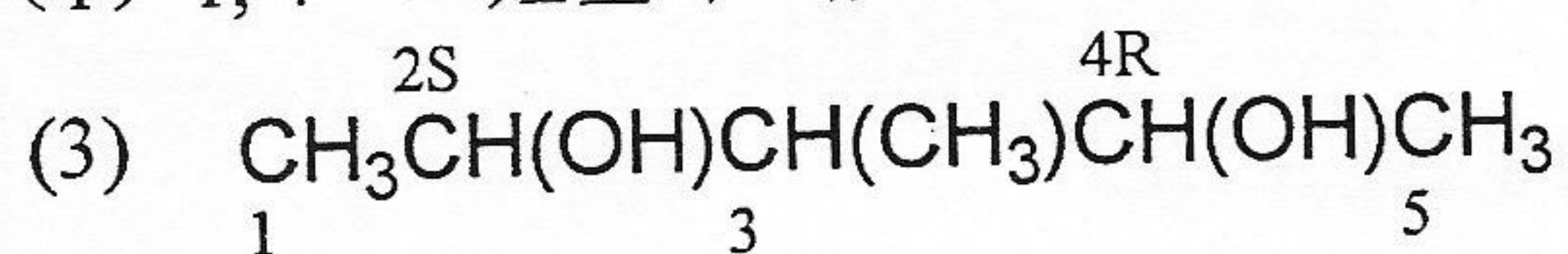
它的能量变化图如右图所示。问:



- 整个反应是吸热反应还是放热反应? (1 分)
- 哪一个反应的过渡态是决定反应速度的一步? (1 分)
- 哪一个是最稳定的化合物? (1 分)
- 哪一个是最不稳定的化合物? (1 分)

- 请结合反应式说明凯氏定氮法定量测定氨基酸的基本原理。并由此说明我国近期发生的“三聚氰胺奶粉事件”的化学原因。(3 分)
- 判别下列化合物有无立体异构体? 如有, 指出是哪类立体异构体, 并写出所有立体异构体的构型式 (此题不考虑构象异构体): (4 分)

- 1, 4-二羟基环己烷 (2) 甘氨酸



四. 简答题 (共 20 分)

- (1) 写出 33 号元素原子的核外电子排布式、价层电子组态, 并指出该元素在周期表中所处的周期、族和区。(2 分)
- (2) 用价层电子对互斥理论 (VSEPR) 写出 SO_3^{2-} 的价层电子总数、价层电子对数、价层电子对构型和分子构型。(2 分)
- 由 SiH_4 为原料进行氮化来制备 Si_2N_4 纳米材料, 具有极高的稳定性, 所以用途广泛。根据 Si 原子的成键特点和 SiH_4 的性质, 你认为该材料中最可能存在的杂质是什么? 解释你的结论。(2 分)

3. 测定生理盐水输液中 NaCl 的含量, 精密量取试样 10.00 mL 于锥形瓶中, 加入纯的 AgNO_3 固体 0.8810 g, 过量 AgNO_3 耗去 0.1560 mol/L NH_4SCN 溶液 23.25 mL。

(1) 计算样品中 NaCl 的百分含量(g/100mL) (摩尔质量: $\text{NaCl}=58.49$, $\text{AgNO}_3=169.9$) (2 分)

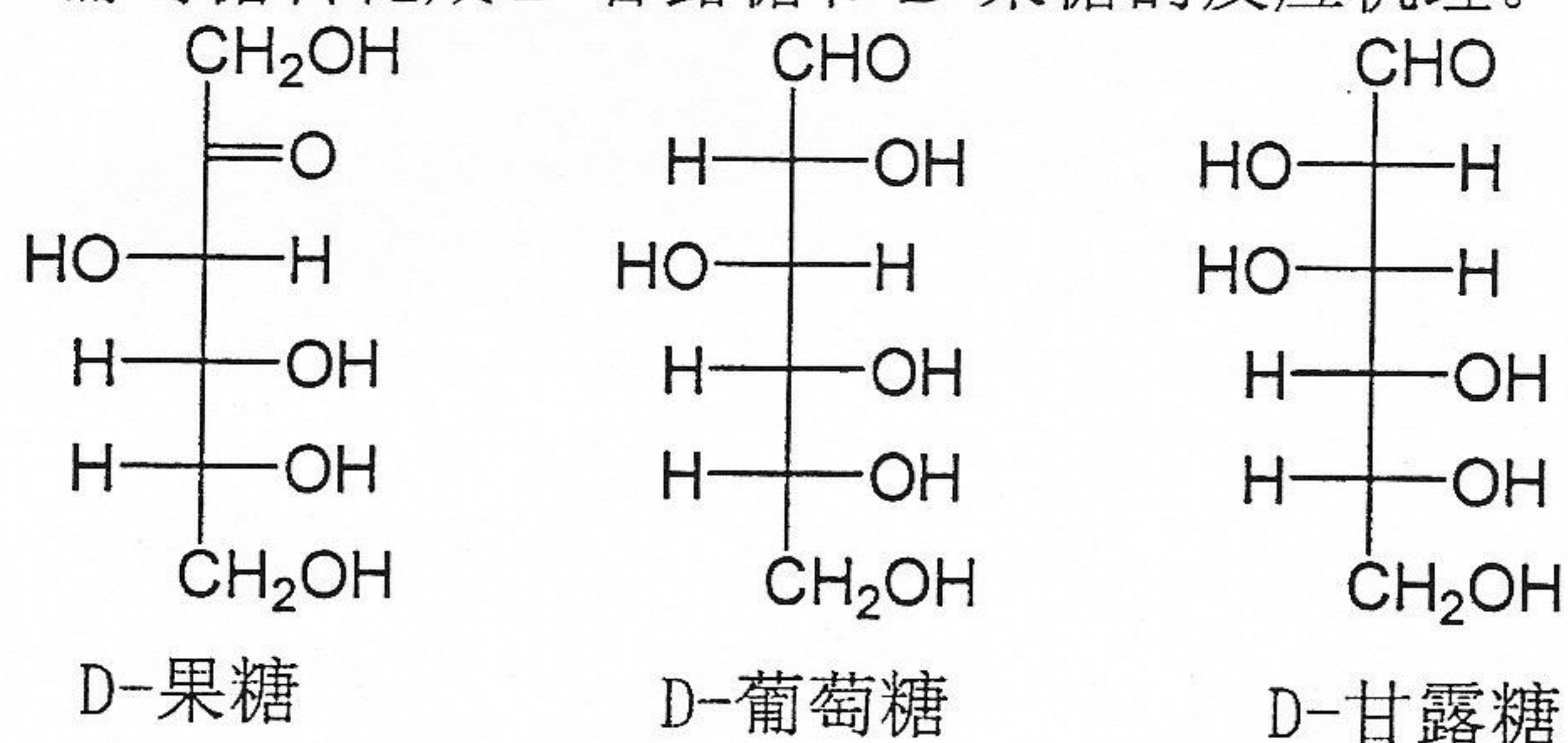
(2) 此测定在沉淀滴定银量法中属于什么指示剂法? 滴定时溶液的酸度应如何控制? (2 分)

4. 请画出下列各化合物的最稳定构象 (2 分)

(1) (1R, 3S)-1-乙基-3-氯环己烷

(2) trans-4-bromo-cyclohexane carboxylic acid

5. 请写出碱性条件下 D-葡萄糖转化成 D-甘露糖和 D-果糖的反应机理。 (3 分)



6. 烟酰胺是一种维生素, 它可以治癞皮病。它的元素分析为: C 59.10%; H 4.92%, N 22.91% (指重量百分比)。分子量测得为 122。请算出该化合物的分子式。 (2 分)

7. 下列化合物有无偶极矩, 如有请分别标明偶极矩的方向。并指出哪些化合物是极性分子? 哪些化合物是非极性分子? (3 分)

(1) CHCl_3

(2) $\text{C}(\text{CH}_3)_4$

(3) CH_3SCH_3

(4) (E)-2, 3-二氯-2-丁烯

五. 综合题 (60 分)

1. 一银灰色金属粉末 A, 溶于稀硫酸得含离子 B 的溶液, 于该溶液中加入一种硫酸盐 C, 可得一种浅绿色单斜晶体 D; 在 D 的水溶液中加入 NaOH 溶液可得白色 (或带浅绿色) 沉淀 E; E 在空气中缓慢变成棕色, 最终变为 F; 若适量滴加 H_2O_2 溶液于沉淀 E 中, 充分搅拌可得黑色沉淀 G; 在 E 的滤液中加入过量的 NaOH 溶液并加热, 有一种可使湿润的 pH 试纸变蓝色的气体 H 逸出; 若将溶液 B 酸化, 再滴加一紫红色溶液 I, 可得含离子 J 的淡黄色溶液, 在此溶液中加入黄血盐溶液, 立即产生深蓝色的沉淀 K。试写出 D→K 的化学式, 并写出 B+I 和 J+黄血盐溶液反应的离子方程式。 (10 分)

2. 取某一元弱酸 (HA, 纯品) 1.250 g, 用水溶解至 50.00 mL, 用 NaOH 标准溶液 ($0.09000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 滴定至化学计量点。已知 HA 的摩尔质量为 337.1g/mol , $K_a=1.26\times 10^{-5}$ 。

(1) 求滴定至化学计量点时消耗 NaOH 标准溶液的体积 (3 分)

(2) 化学计量点时溶液中的主要物质是什么? 并计算其浓度 (5 分)

(3) 试计算化学计量点时的 pH (5 分)

(4) 可选择何种指示剂? (2 分)

3. 由乙烯和丙烯以及无机试剂合成 3-甲基丁酸乙酯 (10 分)

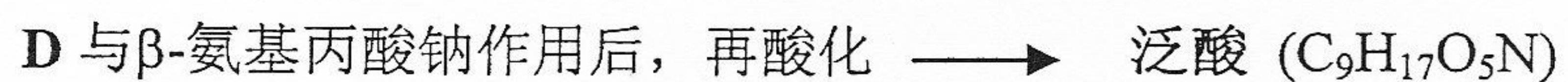
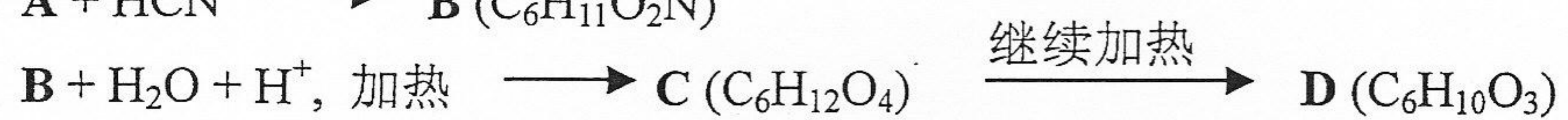
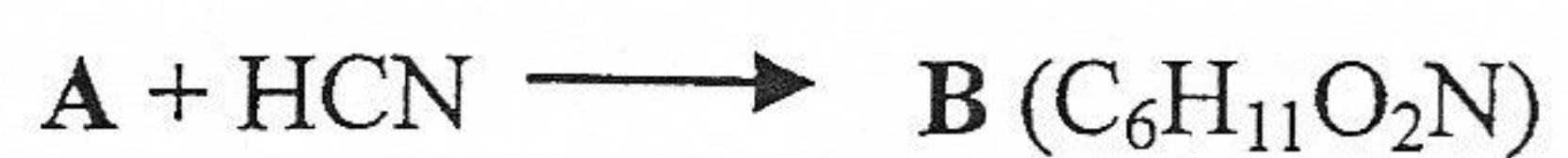
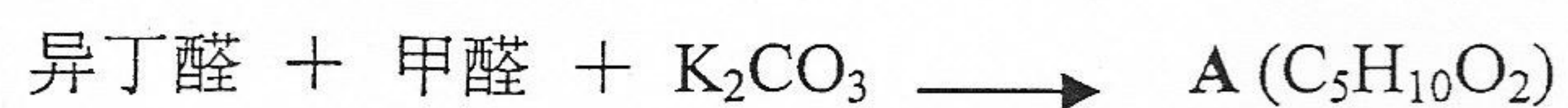
4. 选用一种适当的波谱法 (UV, IR, NMR) 鉴别下列各组化合物, 简要说明理由 (要求: 三种方法只能各用一次) (10 分)

(1) N,N-二甲基-1-丙胺与 1-戊胺

(2) 乙酸乙酯与丙酸甲酯

(3) 环己烯与苯

5. 泛酸是一种维生素。泛酸可以用下列步骤合成：



请写出上述各步反应的产物，并推出泛酸的结构。

(8 分)

6. 请说出实验室中常用的三种原理不同的有机化合物分离纯化方法，并指出各自的特点和适用性。

(7 分)