

青 岛 科 技 大 学

二 0 0 七 年 硕 士 研 究 生 入 学 考 试 试 题

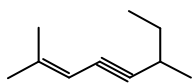
考 试 科 目：药 物 化 学 综 合

- 注意事项：1. 本试卷共 10 道大题(共计 62 个小题)，满分 300 分；
 2. 本卷属试题卷，答题另有答题卷，答案一律写在答题卷上，写在该试题卷上或草纸上均无效。要注意试卷清洁，不要在试卷上涂划；
 3. 必须用蓝、黑钢笔或签字笔答题，其它均无效。

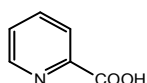
[有机化学部分] (共 220 分)

一、写出下列各化合物的名称或结构式(每小题 3 分，共 30 分)

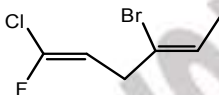
1.



2.

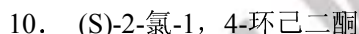
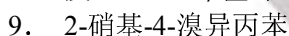
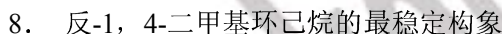
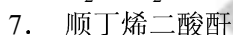
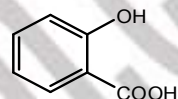


3.



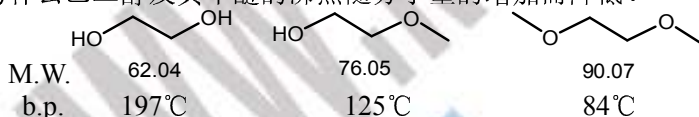
(标明 E/Z)

4.

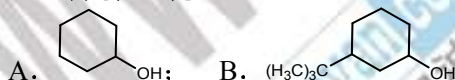


二、回答下列问题(每小题 4 分，共 40 分)

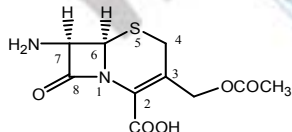
1. 为什么乙二醇及其甲醚的沸点随分子量的增加而降低?



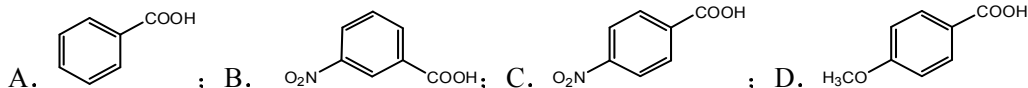
2. 在环己醇 A 和反式-3-叔丁基环己醇 B 的稳定椅式构象中，A 中的一 OH 在 e 键上，而 B 中的一 OH 却处在 a 键上，为什么?



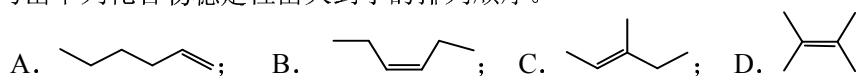
3. 标出下列化合物中手性碳原子的绝对构型 (R, S)。



4. 将下列化合物按酸性由大到小的顺序排列

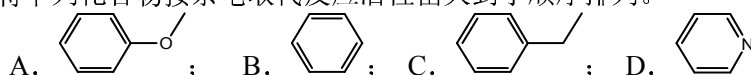


5. 写出下列化合物稳定性由大到小的排列顺序。

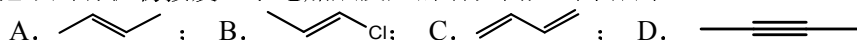




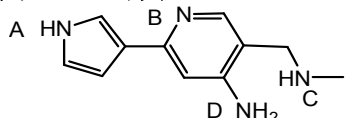
6. 将下列化合物按亲电取代反应活性由大到小顺序排列。



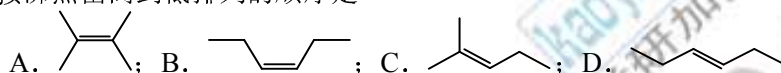
7. 把下列有机物按发生亲电加成反应的活性由大到小成序。



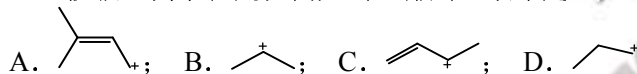
8. 将下列化合物中 A、B、C、D 氮原子的碱性由大到小排列。



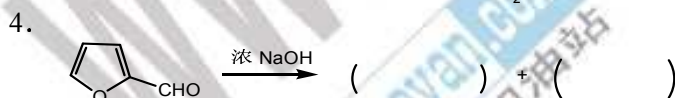
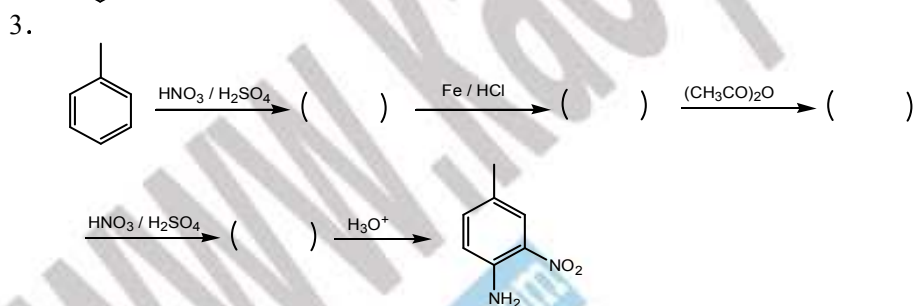
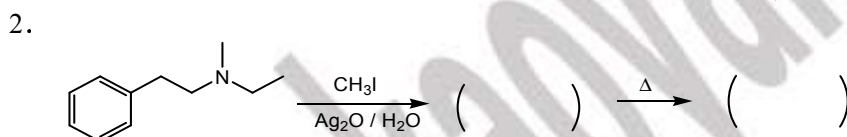
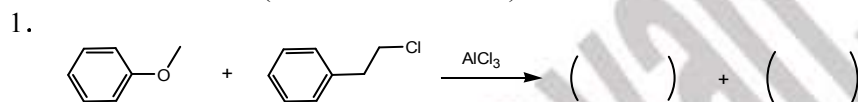
9. 按沸点由高到低排列的顺序是



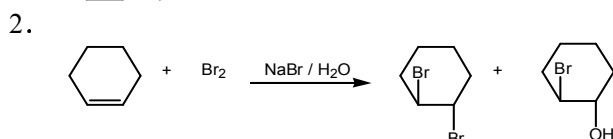
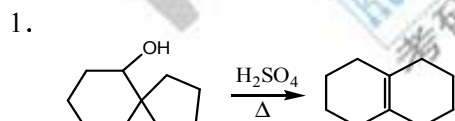
10. 按碳正离子稳定性由大到小排列的顺序是



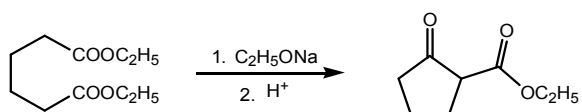
三、完成下列反应。(每空 4 分, 共 40 分)



四、为下列反应提出一个合理的反应机理。(每小题 10 分, 共 30 分)



3.





五、合成题。(每小题 10 分, 共 30 分)

1. 以乙炔、丙烯为原料(无机试剂任选)合成正戊醛。
2. 以苯为起始原料(其它试剂任选)合成 2, 4, 6-三溴苯甲酸。
3. 以甲醛和乙醛为原料合成季戊四醇

六、推测下列化合物结构。(共 50 分)

1. 碱性化合物 A ($C_5H_{11}N$), 臭氧化可产生醛及其它化合物。A 催化加氢给出化合物 B ($C_5H_{13}N$), B 也可从己酰胺用 Br_2 在水合 NaOH 溶液中得到。在过量的碘甲烷作用下, A 转变成一盐 C ($C_8H_{18}IN$), C 在 AgOH 作用下伴随产物热分解给出二烯 D (C_5H_8), D 和丁炔二酸甲酯 $[(CH_3OOC-C\equiv C-COOCH_3)]$ 反应给出酯 E ($C_{11}H_{14}O_4$), E 在 Pt 上脱氢给出 3-甲基邻苯二甲酸甲酯。写出用字母表示的化合物和化学反应方程式。(20 分)

2. 一光学活性化合物 A ($C_5H_{13}N$), 溶解于过量的稀 HCl 中, 加入 $NaNO_2$ 溶液变成无色液体 B ($C_5H_{12}O$), B 也是光学活性异构体。用 $KMnO_4$ 氧化 B 给出 C ($C_5H_{10}O$)。C 不再有光学活性。B 或 C 更激烈地氧化(如 $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$), 主要给出酮和酸。推测 A, B, C 的结构, 并写出反应方程式。(20 分)

3. 化合物 A 和 B 分子式均为 C_9H_8O , 其红外光谱 (IR) 在 1715 cm^{-1} 附近均有一强吸收峰。A 和 B 经高锰酸钾氧化都得到邻苯二甲酸, $^1H\text{ NMR}$ 谱数据为: A, 化学位移 δ (ppm) 3.4 (单峰, 4H), 7.3 (多重峰, 4H); B, δ (ppm) 2.5 (三重峰, 2H), 3.1 (三重峰, 2H), 7.3 (多重峰, 4H)。推断 A、B 的结构并对 NMR 数据进行归属。(10 分)

[分析化学部分](共 80 分)

七、选择题。(每小题 2 分, 共 40 分)

1. 下列有关置信度和置信区间的正确表述是 ()。
 - A. 置信度越大, 对应的测定可靠性越高;
 - B. 置信区间的大小和测定结果的精密度有关;
 - C. 置信度越大, 对应的置信区间越窄;
 - D. 置信区间中值决定总体平均值的大小。
2. 配制 pH=5 左右的缓冲溶液, 缓冲体系最好选择 ()。
 - A. 氯乙酸 ($pK_a=2.86$)—共轭碱;
 - B. 氨水 ($pK_b=4.74$)—共轭酸;
 - C. 羟胺 ($pK_b=8.04$)—共轭酸;
 - D. 乙酸 ($pK_a=4.74$)—共轭碱。
3. 可用于减小测定过程中偶然误差的方法是 ()。
 - A. 对照实验;
 - B. 空白实验;
 - C. 校正仪器;
 - D. 增加平行测定次数
4. 影响氧化还原反应平衡常数的因素是 ()。
 - A. 反应物浓度;
 - B. 温度;
 - C. 催化剂;
 - D. 反应产物浓度
5. 测定 Ag^+ 含量时, 选用 () 标准溶液作滴定剂。
 - A. NaCl;
 - B. $AgNO_3$;
 - C. NH_4SCN ;
 - D. Na_2SO_4
6. 用 $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ 标定 $KMnO_4$ 溶液时, 溶液温度一般不超过 (), 以防 $H_2C_2O_4$ 的分解。
 - A. $60^\circ C$;
 - B. $75^\circ C$;
 - C. $40^\circ C$;
 - D. $90^\circ C$
7. 下列阴离子的水溶液, 若浓度相同, 则 () 碱度最强。
 - A. CN^- ($K_{CN^-}=6.2 \times 10^{-10}$);
 - B. S^{2-} ($K_{HS^-}=7.1 \times 10^{-15}$, $K_{H_2S}=1.3 \times 10^{-7}$);
 - C. F^- ($K_{HF}=3.5 \times 10^{-4}$);
 - D. CH_3COO^- ($K_{HAc}=1.8 \times 10^{-5}$)
8. 用纯水将下列溶液稀释 10 倍, 其中 pH 值变化最大的是 ()。
 - A. 0.1 mol/L HCl ;
 - B. 0.1 mol/L HAc ;

C. $1\text{mol/L NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$; D. $1\text{mol/L HAc} + 1\text{mol/L NaAc}$

9. 电极电位对判断氧化还原反应的性质很有用, 但它不能判断 ()。

- A. 氧化还原反应的完全程度; B. 氧化还原反应速率;
C. 氧化还原反应的方向; D. 氧化还原能力的大小



10. 如果分析结果要求达到 0.1% 的准确度, 使用绝对误差为 $\pm 0.1\text{mg}$ 的分析天平称取样品, 至少应称取 ()。
A. 0.1 g; B. 0.2 g; C. 0.05 g; D. 0.5g
11. 测定 $\text{NaCl}+\text{Na}_3\text{PO}_4$ 中 Cl^- 含量时, 选用()标准溶液作滴定剂。
A. NaCl ; B. AgNO_3 ; C. NH_4SCN ; D. Na_2SO_4
12. 已知在 $1\text{mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液中, $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ 和 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对的条件电极电位分别为 1.45V 和 0.68V。在此条件下用 KMnO_4 标准溶液滴定 Fe^{2+} , 其化学计量点的电位值为()。
A. 0.73V; B. 0.89V; C. 1.32V; D. 1.49V。
13. 以 EDTA 滴定 Zn^{2+} , 选用()作指示剂。
A. 酚酞; B. 二甲酚橙; C. 二苯胺磺酸钠; D. 淀粉。
14. 在 EDTA 配合滴定中, ()。
A. 酸效应系数愈大, 配合物的稳定性愈大;
B. 酸效应系数愈小, 配合物的稳定性愈大;
C. pH 值愈大, 酸效应系数愈大;
D. 酸效应系数愈大, 配合滴定曲线的 pM 突跃范围愈大
15. 在酸性介质中, 用 KMnO_4 溶液滴定草酸盐, 滴定应()。
A. 象酸碱滴定那样快速进行; B. 在开始时缓慢进行, 以后逐渐加快;
C. 始终缓慢地进行; D. 在近化学计量点附近加快进行。
16. 分析测定中的偶然误差, 就统计规律来讲, ()。
A. 数值固定不变; B. 数值随机可变; C. 无法确定; D. 正负误差出现的几率相等。
17. 重量分析对称量形式的要求是()。
A. 表面积要大; B. 颗粒要粗大; C. 耐高温; D. 组成要与化学式完全相符。
18. K_{sp} 称作溶度积常数, 与该常数的大小有关的是()。
A. 沉淀量; B. 温度; C. 构晶离子的浓度; D. 压强。
19. 氧化还原反应进行的程度与()有关。
A. 离子强度; B. 催化剂; C. 电极电势; D. 指示剂。
20. 等体积的 0.10mol/L 的 NH_2OH 和 0.050mol/L 的 NH_4Cl 混合溶液的 pH 值为 (NH_2OH , $\text{p}K_b=8.04$; NH_3 , $\text{p}K_b=4.74$)
A. 6.39; B. 7.46; C. 7.61; D. 7.76

八、填充题(每空格 1 分, 共 10 分)

1. 化学试剂一级品称_____; 二级品称_____; 三级品称_____。
2. 提高配位滴定选择性的常用方法有_____和_____。
3. 在含有 Ca^{2+} 和 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的酸性溶液中, 加入尿素 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 并加热, 能析出较大颗粒的 CaC_2O_4 沉淀。尿素发生的反应是_____, 得到较大颗粒 CaC_2O_4 的原因是_____。
4. 洗涤下列不洁仪器选择最合适洗涤剂: 容量瓶用_____; 烧杯用_____; 刚装过氢氧化钠溶液并不挂水珠的滴定管用_____。

九、简答题: (每小题 5 分, 共 20 分)

1. 酸碱滴定法和氧化还原滴定法的主要区别有哪些?
2. 简述滴定分析法对化学反应的要求?
3. 下列数据各包括了几位有效数字?
(1) 0.0330 (2) 10.030 (3) 0.01020 (4) 8.7×10^{-5} (5) $\text{p}K_a=4.74$
4. 用 EDTA 滴定 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 时, 可以用三乙醇胺、KCN 掩蔽 Fe^{3+} , 但不使用盐酸羟

胺和抗坏血酸；在 pH=1 滴定 Bi^{3+} ，三乙醇胺和 KCN 都不能使用，这是为什么？
十、计算题（10 分）

以 0.1000mol/L 盐酸滴定 20.00mL 0.1000mol/L $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液，试计算达到化学计量点时溶液的 pH 值。应选用何种指示剂？已知 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的 $\text{p}K_b=4.75$ 。

