

中山大学

2019 年攻读硕士学位研究生入学考试试题

科目代码: 665

科目名称: 综合化学

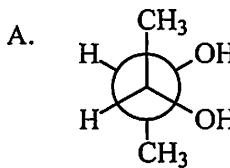
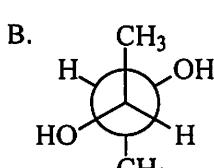
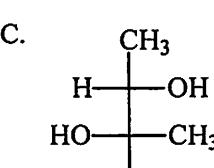
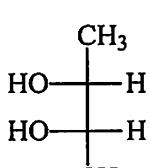
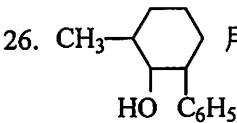
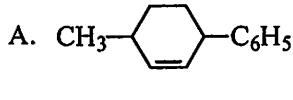
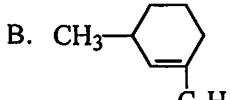
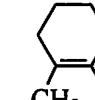
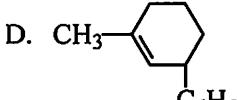
考试时间: 2018 年 12 月 23 日 上午

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 1 分,共 30 分)

1. 已知 Ag_2CrO_4 的 K_{sp} 为 1.12×10^{-12} , 在 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ AgNO_3 溶液中, Ag_2CrO_4 的溶解度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 约为:
A. 1.06×10^{-6} B. 6.5×10^{-5} C. 1.12×10^{-10} D. 5.6×10^{-9}
2. 汽车散热器的冷却水常加入适量的乙二醇或甘油,其利用的是溶液的:
A. 蒸气压升高 B. 渗透压力 C. 沸点升高 D. 凝固点降低
3. 某反应在起始浓度为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 和 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时,半衰期均为 60 min,则该反应为:
A. 零级反应 B. 一级反应 C. 二级反应 D. 三级反应
4. 当可逆反应达到化学平衡时,下列叙述不正确的是:
A. 化学平衡是动态平衡 B. 化学平衡是有条件的
C. 正、逆反应仍在进行 D. 体系内各反应物和生成物的浓度相等
5. 下列溶液的浓度均为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,其中 pH 最大的是:
A. KAc 溶液 [$K_a(\text{HAc}) = 1.75 \times 10^{-5}$] B. $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液 [$K_b(\text{NH}_3) = 1.78 \times 10^{-5}$]
C. Na_2S 溶液 [$K_{a2}(\text{H}_2\text{S}) = 1.2 \times 10^{-13}$] D. HCN 溶液 [$K_a(\text{HCN}) = 6.2 \times 10^{-10}$]
6. NO_2 是一种棕红色气体,而 N_2O_4 无色。当反应 $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 达到平衡时,降低温度混合气体的颜色会变浅,说明此反应的逆反应(从右向左):
A. $\Delta_r H_m^\ominus > 0$ B. $\Delta_r H_m^\ominus < 0$ C. $\Delta_r S_m^\ominus = 0$ D. $\Delta_r S_m^\ominus < 0$
7. 标准状态下将某可以自发进行的氧化还原反应组装成原电池,则下列说法正确的是:
A. 氧化还原反应达平衡时,此电池的标准 Gibbs 自由能变 ΔG^\ominus 小于零
B. 氧化还原反应达平衡时,平衡常数 K^\ominus 为零
C. 氧化还原反应达平衡时,此电池的标准电动势 E^\ominus 为零
D. 负极发生还原反应,正极发生氧化反应
8. 下列说法正确的是:
A. s 电子绕核运动时其轨道是一个圆
B. H 原子只有 1 个电子,故 H 原子只有一个 1s 轨道
C. 当主量子数 4 确定时,共有 4s、4p、4d、4f 四个轨道
D. $\psi_{3,2,0}$ 和 $\psi_{4,2,0}$ 的角度分布图基本相似
9. 依据分子轨道理论,下列分子中具有顺磁性的是:
A. Li_2 B. B_2 C. Be_2 D. C_2
10. 已知 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 和 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 的 CFSE 均为 $-2.4\Delta_0 + 2P$,说明:
A. 二者的 CFSE 值都为负值 B. 二者的配体均为弱场配体
C. 二者均为高自旋配合物 D. 二者的稳定相同
11. 将 Ca^{2+} 转化为 CaC_2O_4 后,用硫酸溶解再用高锰酸钾进行滴定,采用的滴定方式是:
A. 直接滴定法 B. 间接滴定法 C. 反滴定法 D. 置换滴定法
12. 固体原始试样一般处理成供分析用的最终试样,质量大概为:
A. 1-10 g B. 10-300 g C. 100-1000 g D. 没有规定

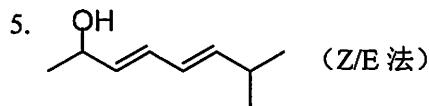
13. 用 100 mL 容量瓶进行溶液配制, 溶液体积正确的记录应为:
 A. 100 mL B. 100.00 mL C. 100.0 mL D. 1.0×10^2 mL
14. 准确称取 0.4000 g 硅酸盐试样, 经碱熔、浸取、凝聚、过滤、灼烧得含杂质的 SiO_2 0.2800 g, 再经 HF-H₂SO₄ 处理后, 称得残渣量 0.0018 g。则试样中 SiO_2 的质量分数为:
 A. 0.45% B. 32.45% C. 70.00% D. 69.55%
15. 当均相成核作用大于异相成核作用时, 形成的沉淀:
 A. 颗粒度大 B. 为晶形沉淀 C. 容易洗涤 D. 表面积大
16. 当金属离子 M 和 N 共存时, 欲以 EDTA 滴定其中的 M, 若 $c_M = 0.1c_N$, $\Delta pM = 0.2$, 为使滴定误差小于 0.1%, 则要求 $\Delta \lg K$ 至少要大于:
 A. 5 B. 6 C. 7 D. 8
17. 标定 AgNO_3 的基准物质是:
 A. 氯化钠 B. 草酸钠 C. 碳酸钠 D. 硼酸钠
18. 将甲基橙指示剂加到一无色水溶液中, 溶液呈黄色, 该溶液的酸碱性为:
 A. 中性 B. 碱性 C. 酸性 D. 不能确定其酸碱性
19. 二苯磷酸钠是 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 滴定 Fe^{2+} 的常用指示剂, 它属于:
 A. 氧化还原指示剂 B. 自身指示剂 C. 特殊指示剂 D. 其他指示剂
20. 已知在 1 mol·L⁻¹ 硫酸介质中, $\varphi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.68 \text{ V}$, $\varphi^\ominus(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1.44 \text{ V}$ 。若以 Ce^{4+} 滴定 Fe^{2+} 至 50%、100% 和 200% 时体系的电位是:
 A. 0.68、1.06、1.44 V B. 0.68、1.06、1.26 V C. 1.26、1.06、0.86 V D. 1.44、1.06、0.68 V
21. 在下面的溶液中, 加入 FeCl_3 溶液后不显色的是:
 A. 水杨酸 B. 乙酰水杨酸 C. 乙酰乙酸 D. 肾上腺素
22. 属于酮体的是:
 A. α -羟基丁酸 B. β -丙酮酸 C. 乙酰乙酸 D. 丁酮
23. 下列化合物中酸性最强的是:
 A. 乙酸 B. 乙二酸 C. 碳酸 D. 胆酸
24. 能与斐林试剂反应的是:
 A. 苯甲醇 B. 苯甲醛 C. 苯乙酮 D. 苯乙醛
25. 下列化合物中具有旋光性的是:
 A.  B.  C.  D. 
26.  用浓硫酸脱水生成的主要产物是:
 A.  B.  C.  D. 
27. 能与脲生成巴比妥酸的是:
 A. 丙二酰氯 B. 乙酰氯 C. 苯丙酰氯 D. 乙二酸二乙酯
28. 不能与果糖发生反应的是:
 A. $\text{CH}_3\text{OH} / \text{干 HCl}$ B. Tollens 试剂 C. $\text{Br}_2\text{-H}_2\text{O}$ D. 2, 4-二硝基苯肼
29. 重氮盐与酚或芳香胺发生的偶联反应属于:
 A. 亲电加成反应 B. 亲电取代反应 C. 亲核加成反应 D. 亲核取代反应
30. 在 ${}^1\text{H NMR}$ 谱中出现两个信号的化合物是:
 A. 丙酮 B. 丙二酸 C. 1, 3-丙二醇 D. 1, 3-丙二胺

二. 填空题 (每空 1 分, 共 15 分。请把答案写在答题纸上, 标明题号)

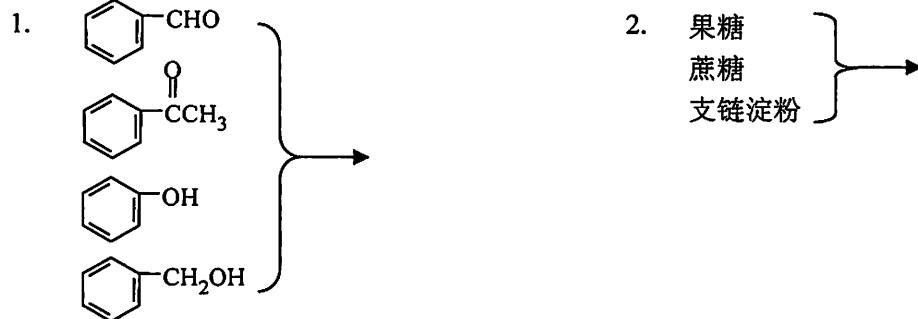
1. 某元素的二价离子的电子组态为 $[Ar]3d^9$, 该元素在周期表中位于(1)族、(2)区。
2. 将 $c(Na_2CO_3) = 0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Na_2CO_3 溶液与 $c(HCl) = 0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液等体积混合, 所得溶液的 $pH = (3)$ 。已知 $K_{a1}(H_2CO_3) = 4.5 \times 10^{-7}$, $K_{a2}(H_2CO_3) = 4.7 \times 10^{-11}$ 。
3. 四氯化碳的正常沸点为 76.7°C , 其沸点升高常数为 $5.03 \text{ K}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。将 0.023 mol 某难挥发非电解质溶于 500 g 四氯化碳中, 所得溶液的沸点是(4)。
4. $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NCS})_2(\text{en})]\text{SCN}$ 的命名是(5)。
5. 若某系统与环境之间既没有物质交换, 也没有能量交换, 则该系统为(6)系统。
6. 根据杂化轨道理论和价层电子对互斥理论, TeCl_4 的杂化类型为(7)、分子的空间构型为(8)。
7. 检验两组结果是否存在显著性差异采用(9)检验法, 检验两组数据的精密度是否存在显著性差异采用(10)检验法。
8. 用强碱滴定弱酸, 当两种酸的浓度一定时, 若弱酸愈弱(K_a 值愈小), 它的共轭碱愈(11), 滴定反应的完全程度愈(12), 突跃范围也愈(13)。
9. 含有 Zn^{2+} 和 Al^{3+} 的酸性缓冲溶液, 欲在 $pH = 5\sim 5.5$ 的条件下, 用EDTA标准溶液滴定其中的 Zn^{2+} , 加入一定量六亚甲基四胺的作用是(14); 加入 NH_4F 的作用是(15)。

三. 命名或按要求写结构 (每小题 2 分, 共 10 分)

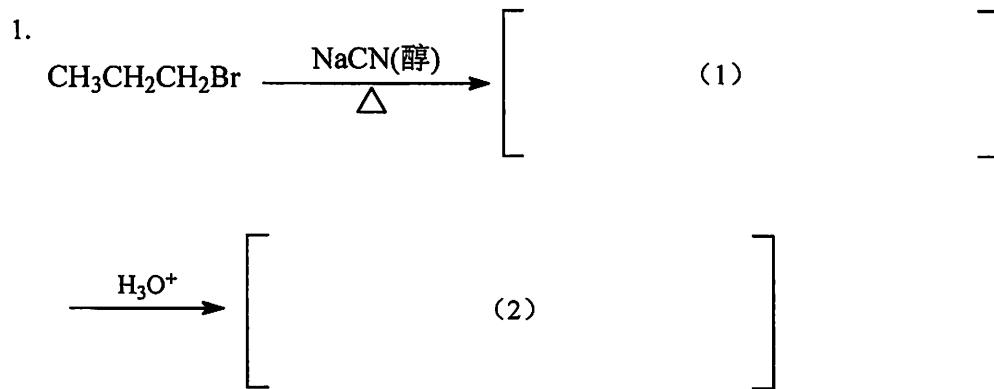
1. 顺-1, 4-环己二醇最稳定的构象
2. 2R, 3S-2-溴-1, 3-戊二醇
3. 顺, 顺, 顺-9, 12, 15-十八碳三烯酸(用 ω 编码体系)
4. 草酰乙酸

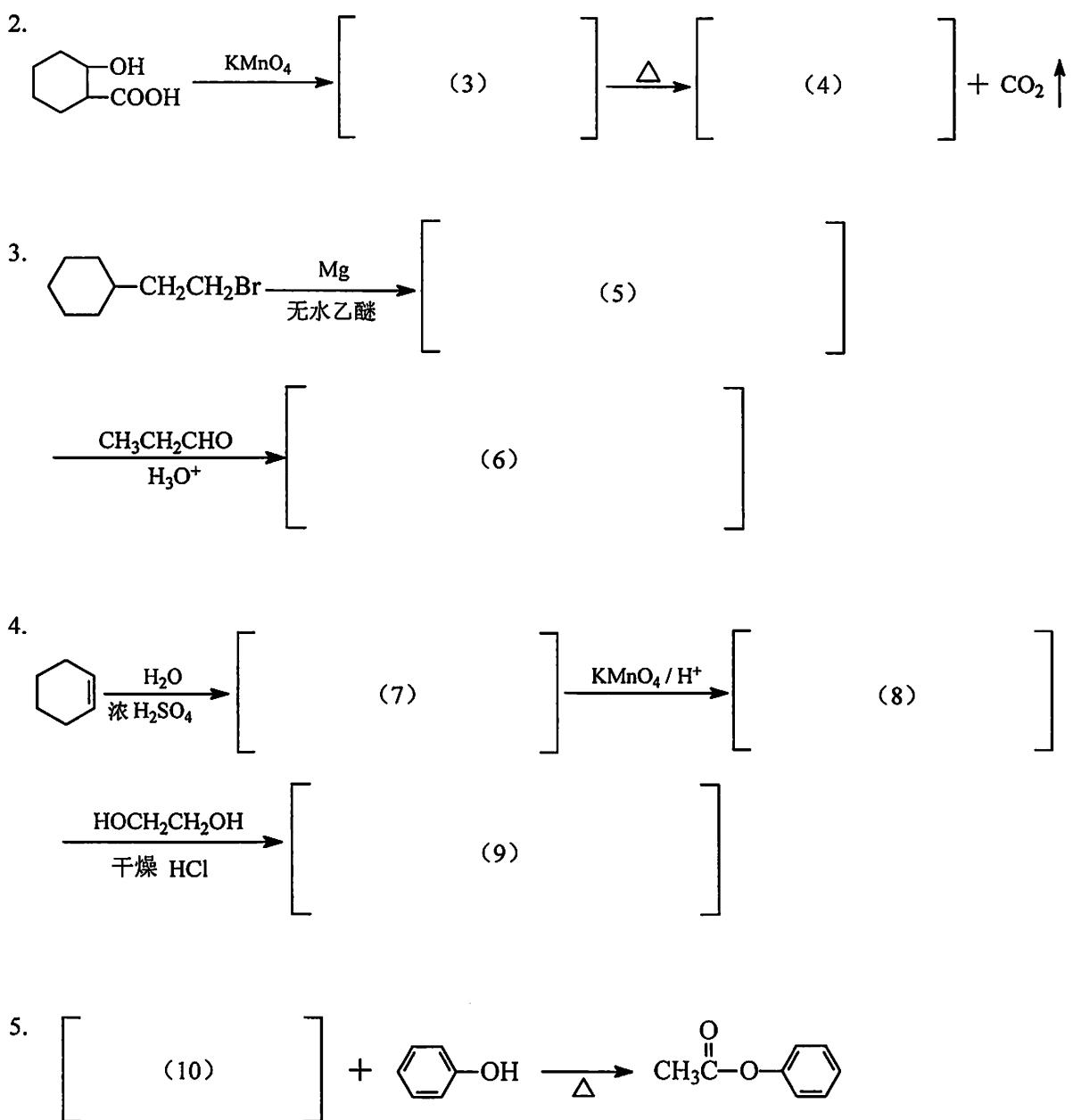


四. 用简单的化学方法鉴别下列各组化合物 (每小题 5 分, 共 10 分)



五. 完成反应式 (每空 2 分, 共 20 分)





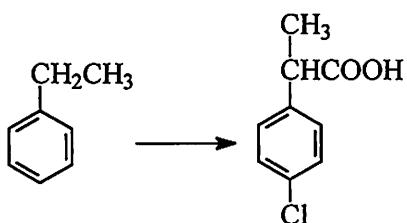
六. 简答题 (4 道, 共 20 分)

- (5 分) 什么是键参数? 共价键的键参数主要有哪些, 并简述其各自的含义。
- (5 分) 将等体积的 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KI 和 $0.09 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ AgNO_3 溶液混合可得 AgI 溶胶。试写出此溶胶的胶团结构式及电泳方向。比较 MgSO_4 、 Na_2SO_4 、 AlCl_3 对此溶胶的聚沉能力并简述原因。
- (5 分) 简述硫醇类化合物用作重金属中毒的解毒剂的原因。
- (5 分) 从化学结构的角度说明胆汁酸可以促进消化吸收的原因。

七. 结构推断题 (1 道, 不必写推导过程, 共 10 分)

某化合物 A 的分子式为 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$, 能发生碘仿反应, 能与 2, 4-二硝基苯肼作用, 遇 FeCl_3 显色, 但不与 NaHCO_3 反应。A 是在酸催化下水解的一种产物, 稍加热便可得 B ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$), B 能发生碘仿反应。而 A 水解的另一产物 C($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$), 也能发生碘仿反应。试推导 A、B、C 的结构。

八. 合成题 (1 道, 10 分)



九. 计算题 (3 道, 共 25 分)

1. (8 分) 在 321.15 K, 催化剂 HCl 浓度为 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 测得蔗糖水解为葡萄糖和果糖的反应 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ (蔗糖)+ $\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (葡萄糖)+ $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (果糖), 以 min 为时间单位时其速率方程为: $v = 0.1193 c$ (蔗糖)。若蔗糖溶液的初始浓度为 $0.200 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 体积为 3 L。试计算:
- 25 min 时获得葡萄糖和果糖总的物质的量?
 - 25 min 时蔗糖的水解率(即已水解的反应物的量占原反应物的百分比)是多少?
 - 若 298.15 K 时, 蔗糖水解的速率降为 321.15 K 时的二十分之一, 则该反应的活化能是多少?
2. (9 分) 实验室储备有 HCl、HAc、NH₃·H₂O、NaOH 等溶液, 浓度均为 $1.00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 还有 NH₄Cl、NaAc、Tris 等固体。试通过计算说明: (1) 某研究项目需要 pH = 7.40、渗透浓度为 $300 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的缓冲溶液 1 L, 应该使用什么试剂配制? 所选用试剂的用量多少? 如何配制? (2) 取配好的缓冲溶液适量, 与等体积的生理盐水混合。所得混合溶液渗透浓度是多少? 混合前后溶液的 pH 是否改变? 已知 $K_a(\text{HAc}) = 1.75 \times 10^{-5}$, $K_b(\text{NH}_3) = 1.78 \times 10^{-5}$, $K_b(\text{Tris}) = 7.08 \times 10^{-7}$ 。
3. (8 分) 若将 $0.020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA 与 $0.010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Mg(NO₃)₂ 溶液等体积混合, 在 pH=9.0 时溶液中游离 Mg²⁺的浓度是多少? (已知: pH=9.0 时, $p\alpha_{Y(H)} = 1.28$, $\log K_{\text{MgY}^{2-}} = 8.7$)