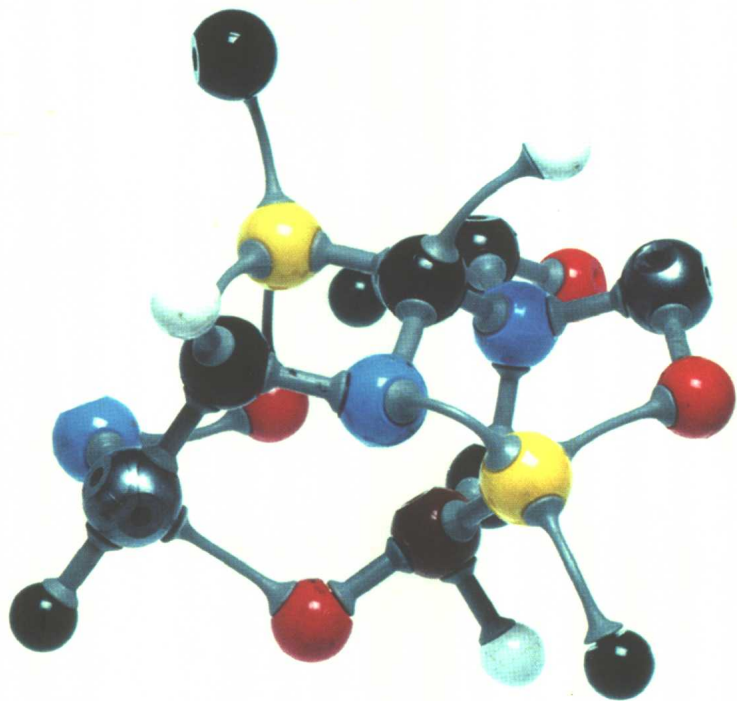


第二版

中国科学院—中国科学技术大学

硕士研究生入学考试 化学类科目考试纲要

中国科学院研究生考试中心 编
中国科学技术大学研究生招办



中国科学技术大学出版社

中国科学院—中国科学技术大学

硕士研究生入学考试 化学类科目考试纲要

(第二版)

中国科学院研究生考试中心
中国科学技术大学研究生招办 编

中国科学技术大学出版社

2002·合肥

图书在版编目(CIP)数据

中国科学院—中国科学技术大学硕士研究生入学考试化学类科目考试纲要/中国科学院研究生考试中心、中国科学技术大学研究生招办编. —2版. —合肥:中国科学技术大学出版社,2002.10

ISBN 7-312-01497-6

I. 中… II. 中… III. 化学—研究生—入学考试—考试大纲 IV. O6-41

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 076489 号

中国科学技术大学出版社出版发行

(安徽省合肥市金寨路 96 号, 230026)

中国科学技术大学印刷厂印刷

全国新华书店经销

开本:850×1168/32 印张:9.125 字数:234 千

2001 年 10 月第 1 版 2002 年 10 月第 2 版

2002 年 10 月第 2 次印刷

印数:3001—7000 册

ISBN 7-312-01497-6/O·269 定价:19.00 元

再版说明

受中国科学院研究生考试中心和中国科学技术大学研究生院招生办公室的委托,应广大报考中国科学院和中国科学技术大学硕士研究生考生的要求,中国科学技术大学从事基础化学教学和考试科目命题的教员根据教育部颁布的化学学科教学大纲,编写了《中国科学院——中国科学技术大学硕士研究生入学考试化学类科目考试纲要》一书。该书于2001年10月第一版发行以来,受到了广大读者和考生的欢迎,在很短的时间内销售一空。广大考生认为,这样一本考试纲要对考试科目提出了一个比较明确的要求,对他们复习迎考十分有帮助。许多硕士研究生指导教师认为相对明确而统一的考试要求对于他们掌握学生基础学习情况也很有帮助,他们都希望该书继续出版。

今年教育部对硕士研究生入学考试的专业课科目进行了调整,今后专业课考试的科目,由原来的考三门减为考两门,并且把每门专业课试卷的分数从100分提到150分。所以我们必须重新设计每门专业课程的考试样卷,再版该书就提到日程上了。

硕士研究生入学考试命题是一项十分复杂的工作,每个命题教师都感到责任的重大,如何更好地把握化学各科目命题的尺度,使其更科学、更切合实际是我们始终思考的问题。试卷评分从100分改为150分,又是今年开始的新要求,因此衷心希望广大硕士研究生指导教师和考生对我们的新版继续提出宝贵的意见。

中国科学技术大学研究生院招生办公室陈宇主任对该书的出版给予了很大的关心和支持,作者表示由衷感谢。

张祖德执笔

2002年9月20日于科大

目 次

综合化学	(1)
无机化学	(59)
分析化学	(95)
有机化学	(131)
物理化学	(187)
高分子物理	(225)
高分子化学	(253)

中国科学院—中国科学技术大学

硕士研究生入学考试大纲要

综合化学部分

编写人:张祖德 江万权
王中夏 王文楼

一、编写说明

本纲要对由中国科学技术大学化学与材料科学学院命题的硕士研究生入学考试科目《综合化学》的考试范围、考试要求、试题形式和试卷结构作详细说明,可以作为报考中国科学院和中国科学技术大学的硕士研究生复习迎考《综合化学》的主要依据,也是教师命题《综合化学》试卷的主要依据。

综合化学主要考察考生对无机化学、分析化学、有机化学和物理化学基础知识的掌握情况,试题一般采用选择题的型式,上述四大化学的考试内容在整个综合化学试卷中各占1/4,考试试题涉及的学科知识内容较广。试题的类型与美国研究生入学资格考试(GRE)——化学专项类同,但我们的综合化学试卷中,一般不出现仪器分析及量子化学试题。有时在综合化学试卷中会出现一些与化学有关的科学重大事件和新闻试题。

需要特别说明的是,“综合化学”不是一门独立课程,没有相应的综合化学教科书,读者只能通过无机化学、分析化学、有机化学和物理化学等四门课程的教材进行复习准备。考试要求除本纲要外,读者可参考中国科学技术大学出版社出版的《综合化学:要点、例题、习题》一书。

二、考试纲要

由于综合化学试题是由无机化学、分析化学、有机化学和物理化学四部分试题组成,所以考试纲要按这四大科目分别叙述,它们既与这四门课程的单独考试的纲要有联系,但又有自身的要求。虽然综合化学中的四门课程考试纲要的要求比较简单,但重点突出。下面分别叙述综合化学中的四门课程的考试纲要,作为综合化学的考试纲要。

(一) 无机化学

根据无机化学课程的特点以及与其他各学科的区别和衔接,无机化学在综合化学考试中的知识点分别由以下五个部分组成:

1. 基本原理

稀溶液的依数性;化学热力学初步;盖斯定律;化学反应方向的判据;影响化学平衡移动的因素;玻恩-哈伯循环。

化学动力学初步;速率定律表达式;比速常数单位与反应级数关系。这部分内容也可以归于物理化学中。

化学平衡; $K_p^\ominus$ 、 $K_c^\ominus$ 、 $K_x^\ominus$ 及其关系;溶解平衡(K_{sp});配位平衡(K_f 或 β_i);氧化还原平衡 $\varphi = \varphi^\ominus + \frac{0.0592}{n} \lg \frac{[\text{氧化型}]}{[\text{还原型}]}$ 。

2. 基本理论

原子结构:Bohr 理论;四个量子数;核外电子排布及其与元素周期表的关系。

酸碱理论:质子论;溶剂论;电子论。

化学键理论:离子键;离子的电子构型;离子半径;离子极化。共价键:Lewis 结构式与形式电荷;Pauling 杂化轨道理论;VSEPR 理论;分子轨道理论。配位键:十八电子规则,即 EAN 规则;价键理论;晶体场理论。

3. 元素及化合物的性质

无机化学这样一个迅速发展的领域,讨论涉及百余种元素,成千上万的化合物,如此宽广的描述化学领域给参加研究生考试的学生带来很多困难。解决困难的较好途径是充分运用元素周期表,将注意力集中在掌握元素及其化合物的结构、性质以及反应性的周期性变化趋势,以便建立起清晰的概念,把元素及化合物各自的化学个性与其在周期表的位置联系起来。下面从几大关系来说明综合化学中无机化学选择题的考试范围。

结构与性质的关系:硼烷结构;硼酸盐阴离子结构;有机金属

化合物结构;金属晶体;离子晶体;无机聚合物结构;配合物的立体异构。

元素及化合物的氧化还原性质:常见的氧化剂及对应的还原产物;常见的还原剂及对应的氧化产物;中间氧化态的稳定性及其歧化反应的性质。

元素及化合物的酸碱性质:质子酸碱性和 Lewis 碱性;水解性及其水解产物;配合物的生成及其性质。

4. 化学计算

氧化数的计算;化学平衡的计算;酸碱电离平衡的计算;配位平衡的计算;电极电位的计算。

5. 化学实验

实验室的基本实验操作(加热、过滤、减压过滤、称量、滴定等等);常用试剂的配制、保存和常见无机化合物的实验室及工业制备;三废的处理和回收。

(二) 分析化学

在综合化学考试中,依据教育部对高等学校理科分析化学教学的要求,所有定量分析的内容均在考核范围内。重点考核学生对分析化学基础理论、基本知识和基本操作技能的掌握;结合当前分析化学的发展方向考核知识面的广度;综合考核对分析化学理论的理解和运用及实验操作的熟练程度。考试纲要从以下几个方面体现考试对内容的要求:

1. 基础知识和基本理论

这一部分需要了解分析化学的研究对象、历史沿革、分析方法的发展;与相关前沿学科的交叉及最新进展状况;定量分析的基本过程和样品处理;滴定分析和重量分析的基本概念;光度法基本原理及 Lambert-Beer 定律;分析实验室基本知识。

2. 数据处理

本部分掌握分析化学对量的严格要求;定量分析中各种数据

的准确测定;数据修约、计算和最后结果表示规则;误差的分类、准确度、精密度、真值等概念;偏差的计算;误差的正态分布,平均值的置信区间;显著性检验及异常值的处理,提高分析准确度的方法。

3. 分析过程中的问题及简单计算

掌握滴定分析中基准物质选择、标准溶液配制和标定、物质量浓度的计算以及滴定方式选择等基本知识;掌握酸碱质子理论、质子条件、平衡常数及分布分数计算,简单氢离子浓度的计算,缓冲溶液,酸碱指示剂的选择;配位平衡,条件稳定常数的计算,金属指示剂原理,配位滴定的选择性;氧化还原平衡和速度,指示剂的类型及原理,高锰酸钾法、重铬酸钾法和碘量法原理及试剂;沉淀滴定类型,指示剂的选择原则;四大滴定的应用、分析结果和滴定误差的简单计算。

4. 实验基本知识

掌握实验室基本规则及基本实验操作规范;危险试剂的使用及保管;简单的仪器处理方法,与定量分析实验过程相关的理论和应用问题、实验步骤和现象的解释。

(三) 有机化学

有机化学在综合化学中的试题的知识点按以下七个方面要求,各部分的考试要求分别叙述如下:

1. 基本概念

这部分是考察考生对有机化学基本概念的理解,内容涉及所有章节。

2. 命名

考察考生对 IUPAC 命名法的熟悉程度,包括开链化合物,环状化合物(脂环、芳香环),单官能团化合物,多官能团化合物等,对于环状化合物和含碳—碳双键的化合物,还涉及顺反异构体的命名(Z、E 命名),对于手性化合物,还要注意 R、S 构型的命名系统

和 D,L 构型(主要用于糖类)的命名。

3. 异构现象和立体化学

对构造异构和立体异构(顺反异构和对映异构)有清楚的了解,能熟练判断几个立体异构体之间的关系。

4. 结构特征和重要性

熟悉各类化合物的结构特征:

① σ 键和 π 键。

②键参数。

③电子效应(诱导效应和共轭效应)。

④芳香性(Hückel 规则)。

⑤酸碱性。

⑥分子间作用力及其对有机物性质的影响。

⑦重要的反应中间体,如碳自由基,碳正离子,碳负离子,卡宾,苯炔,它们的构型、稳定性等。

⑧其他特性,如亲电性、亲核性、还原性等。

5. 有机反应历程

熟悉各类有机物典型反应的历程,包括:

烷烃:自由基取代反应。

烯烃:亲电加成。

二烯烃:1,2-加成和1,4-加成。

芳香烃:亲电取代反应。

卤代烃:饱和碳的亲核取代(S_N1 , S_N2)

消除反应($E1$, $E2$)

醇:酸催化的亲核取代和消除

醛、酮:对羰基的亲核加成反应及加成—消去反应;醇醛缩合反应;安息香缩合反应; α -氢的卤代反应。

羧酸、取代羧酸及羧酸衍生物:酯化反应;酯缩合反应(Claisen 缩合)。

含氮化合物: Mannich 反应。

周环反应:熟悉环化、环加成和 σ -迁移反应的反应条件和立体化学

6. 各类有机物的检定、鉴别,包括化学方法和波谱方法的鉴别

①化学方法

利用各有机物之间物理和化学性质的不同与其他有机物加以区别。

②波谱方法

A)紫外(UV)光谱:熟悉波长范围,各种跃迁,发色团,助色团,吸收带的类型等。

B)IR 光谱:熟悉红外光谱选律,重要官能团的特征频率等。

C)NMR 谱(氢谱):熟悉化学位移和影响因素,偶合、屏蔽效应和去屏蔽效应。

7. 有机实验的基本知识和基本操作

熟悉基础有机实验中涉及的各种基本操作,基本仪器,溶剂处理和实验室安全常识。

(四) 物理化学

综合化学中的物理化学试题的特点是题目简捷,问题单一,计算量小,知识面广。题目简捷、问题单一并不等于降低考生对物理化学的基础理论和基本概念的要求。实际上对基础理论与基本概念的要求与物理化学基础课程相当。计算量小是指多数题目不需要计算,而是根据基础知识和基本概念直接答题,或运用基础知识和基本概念答题,即使有需要计算的题目,计算也比较简单。综合化学中的物化涉及的知识面十分广泛,不仅包括物理化学课程的内容,而且还包括物化实验内容,有些题目还涉及生产实际、日常生活、自然现象和科研活动中与物理化学知识点相关的内容。主要考核学生对物理化学的基础理论、基本概念和基本实验技能的掌握程度和综合运用能力。物理化学在综合化学考试中的知识点分别由以下五个部分组成:

1. 基本概念和定律

物理化学中的基本概念和定律很多,涉及物理化学课程所有章节。这部分主要考察考生对物化基本概念和定律的理解以及初步应用。

2. 基础理论和应用

化学热力学:化学热力学三大定律,化学热力学在多组分体系、相平衡、化学平衡、电化学、胶体与表面学科中的应用,熵在相关学科中的应用。

统计热力学初步

化学动力学:碰撞理论、过渡态理论、单分子反应理论

电化学:电解质溶液理论

胶体与表面:吸附理论、DLVO 理论。

3. 热力学函数间的关系及其相互转化

4. 物化计算

功、热、内能、熵、焓、吉布斯自由能、亥姆霍茨自由能等热力学量的计算,偏摩尔量的计算,相关平衡常数的计算,化学势计算,活度与活度系数计算,电池电动势及电极电势计算,动力学相关参数的计算等。

5. 物理化学实验

简单电子电工技术、真空技术、玻璃细工、温度和压力的测量与控制、高压钢瓶的识别与使用、各种有关物理量的测量及实验数据处理、常用仪器与设备的使用。

三、试题形式和试卷结构

综合化学的试题形式都是单项选择题,总共约 120 道选择题。试卷结构包括无机化学、分析化学、有机化学和物理化学四大部分,每一部分的试题各约占 1/4,即在 30 道试题左右。下面分四门学科分别叙述试题形式:

(一) 无机化学

1. 基本原理

【例 1】某反应的速率常数 $k = 4.62 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, 又初始浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 则该反应达到半衰期 $t_{1/2}$ 为

- (A) 216 min (B) 15 min (C) 30 min (D) 无法计算

解答 选(B)。考生往往选(D), 乍看, 试题未告诉是几级反应, 所以 $t_{1/2}$ 无法计算。实际上 k 的单位为 min^{-1} , 已告诉该反应为一级反应。

$$\text{故 } t_{1/2} = \ln 2 / k = 0.693 / (4.62 \times 10^{-2}) = 15 (\text{min})$$

【例 2】在 25°C 时, $\Delta_f H_{m, \text{HN}_3}^\ominus = +264 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_f H_{m, \text{H}_2\text{O}_2}^\ominus = -187.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_f H_{m, \text{NO}}^\ominus = +90.25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则反应 $2\text{HN}_3 + 2\text{NO} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + 4\text{N}_2$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 为 $(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$

- (A) -896.3 (B) $+937.4$ (C) -309.5 (D) $+742.6$

解答 选(A)。因为 $\Delta_r H_m^\ominus = \sum \Delta_f H_{m, \text{生成物}}^\ominus - \sum \Delta_f H_{m, \text{反应物}}^\ominus$

$$= \Delta_f H_{m, \text{H}_2\text{O}_2}^\ominus - 2\Delta_f H_{m, \text{HN}_3}^\ominus - 2\Delta_f H_{m, \text{NO}}^\ominus$$

$$= -187.8 - 2 \times (264 + 90.25) = -896.3 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

【例 3】将 0.45 g 非电解质溶于 30.00 g 水中, 冰点降低了 0.15°C , 此物质的分子量为

- (A) 83.2 (B) 100 (C) 54 (D) 186

解答 选(D)。因为 $\Delta T_f = K_f \cdot m = 1.86 \times 0.45 / (M \times 0.030) = 0.15$, 所以 $M = 186 (\text{g/mol})$ 。

【例 4】在 500K 时, 反应 $\text{SO}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_3(\text{g})$ (1) 的 $K_p = 50$, 同一温度下, 反应 $2\text{SO}_3(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ (2) 的 K_p 为

- (A) 2×10^{-2} (B) 4×10^{-4} (C) 1×10^{-2} (D) 2.5×10^2

解答 选(B)。因为 $(2) = [- (1)] \times 2$, 所以 $K_{p(2)} = (K_{p(1)})^{-2} = (50)^{-2} = 4 \times 10^{-4}$

无机化学这部分内容与物理化学有交叉, 这一部分的选择題

主要在物理化学部分出现。

2. 基本理论

【例 1】在反应 $\text{BF}_3 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{F}_3\text{BNH}_3$ 中, BF_3 为

- (A) Arrhenius 酸 (B) Brosted 酸
(C) Lewis 酸 (D) Lewis 碱

解答 选(C)。因为 BF_3 是缺电子化合物,与 NH_3 反应时 B 原子可以提供 2p 空轨道,接受 NH_3 分子中 N 原子上的孤电子对。

【例 2】在叠氮酸的 Lewis 结构式 $\text{H}-\text{N}=\text{N}=\text{N}$ 中,从左到右氮原子的形式电荷依次为

- (A) 0, 0, 0 (B) 0, -1, +1
(C) +1, -1, 0 (D) 0, +1, -1

解答 选(D)。因为形式电荷只是表示共价分子中共用电子对是否由两个原子共同提供相同数目的电子而形成的,并不表示元素得失电子的能力,形式电荷的计算公式为

$$Q_f = \text{元素的价电子数} - \text{成键数} - \text{孤电子数}$$

【例 3】试用 VSEPR 理论,推断 ClF_3 分子的几何构型为

- (A) T 型 (B) 三角锥型
(C) 平面三角型 (D) 三个 F 原子相互垂直

解答 选(A)。因为 ClF_3 属于 AB_3E_2 型,杂化轨道构型为三角双锥,两对孤电子对在三角平面内,所以 ClF_3 是 T 型。

【例 4】下列电子排布中,必定表示激发态的原子是

- (A) $1s^2 2s^2 2p^5$ (B) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$
(C) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^5$ (D) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$

解答 选(C)。显然(A),(B),(D)的电子排布都是依次从低能原子轨道排满后才排高能原子轨道,所以都是表示基态原子。

【例 5】在立方体场(ML_8)中,中心体的 d 轨道的能级分裂成

- (A) 二组 (B) 三组 (C) 四组 (D) 五组

解答 选(A)。由于立方体场可以看作两个正四面体场的组合,中心体的 d 轨道的能级在正四面体场中分裂成两组,所以在立

方体场中也分裂成两组,不过分裂能会增大。

【例 6】下列各配合物中,有顺磁性的是

- (A) $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (B) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (C) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (D) $\text{V}(\text{CO})_6$

解答 选(D)。因为 $\text{V}(\text{CO})_6$ 属于 $17e$ 构型,必定存在单电子,所以有顺磁性。而(A)、(B)、(C)都属于内轨型配合物,金属原子 $3d$ 轨道上无单电子。

【例 7】下列各碱土金属碳酸盐中,热稳定性最大的是

- (A) BeCO_3 (B) MgCO_3 (C) CaCO_3 (D) BaCO_3

解答 选(D)。这必须考虑碱土金属离子(M^{2+})对碳酸根离子的反极化作用,从 $\text{Be}^{2+} \rightarrow \text{Ba}^{2+}$ 离子的离子半径不断增大,对 CO_3^{2-} 的反极化作用不断减少,所以从 $\text{BeCO}_3 \rightarrow \text{BaCO}_3$ 的热稳定性增大。

【例 8】含有 Mn 、 C_5H_5 和 CO 的化合物的化学式为

- (A) $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3$ (B) $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_2$
(C) $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2$ (D) $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_4$

解答 选(A)。因为 $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3$ 符合十八电子规则,即 $7+5+2\times 3=18$ 。

【例 9】下列各物种中,属于等电子体的是

- (A) N_3^- 和 O_3 (B) CO_2 和 NO_2
(C) N_3^- 和 CO_2 (D) NO_2 和 O_3

解答 选(C)。等电子体是具有相同重原子(除 H 原子以外的原子)和相同的电子数的一类物种,推广来看,可以把具有相同价电子数的一类物种称为等电子体。等电子体是一个很重要的化学概念,因为它们具有相同的几何构型和相似的化学性质。

【例 10】在下列各组物种中,都具有顺磁性的是

- (A) O_2 、 O_2^{2-} (B) O_2^{2-} 、 O_2^- (C) O_2^{2-} 、 O_2^+ (D) O_2 、 O_2^-

解答 选(D)。从分子轨道理论来看, O_2 分子的两个单电子在 π^* 反键轨道上,所以 O_2 、 O_2^- 、 O_2^{2-} 、 O_2^+ 四种物种中只有 O_2^{2-} 是反磁性的。