

四 川 大 学

2004 年攻读硕士学位研究生入学考试试题

考试科目: 有机化学及物理化学

科目代码: 829#

适用专业: 无机化学、分析化学、有机化学、绿色化学、物理化学、高分子化学与物理、化学生物学化学

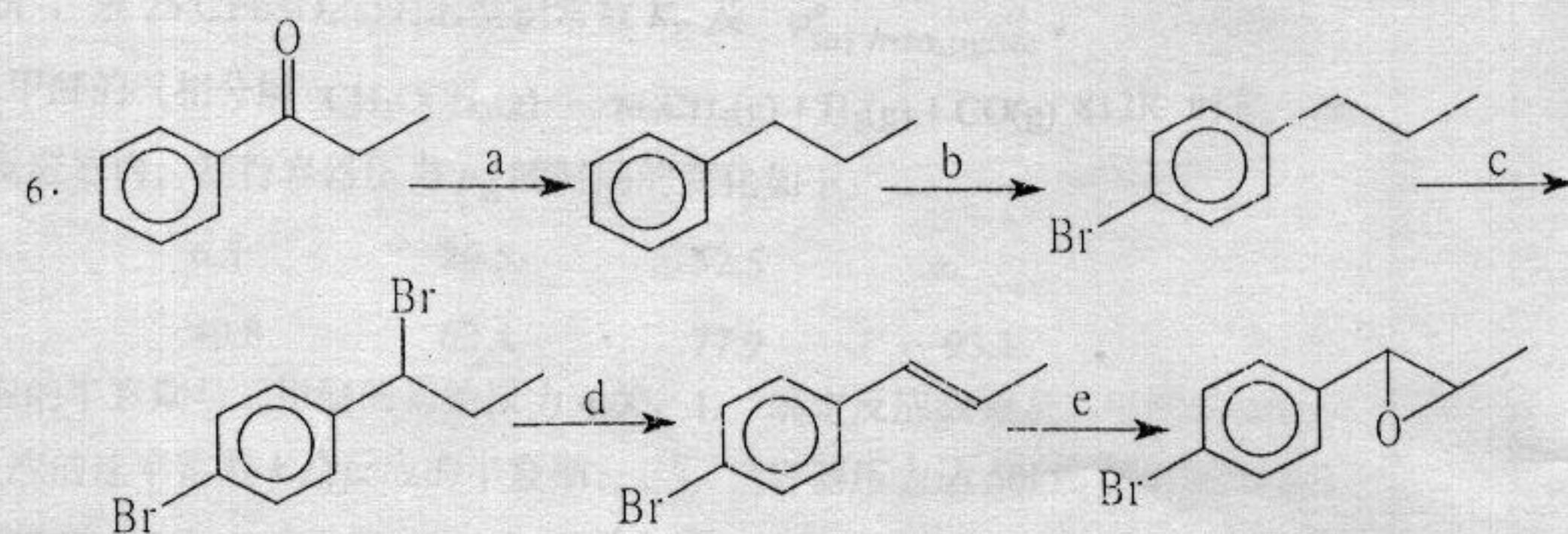
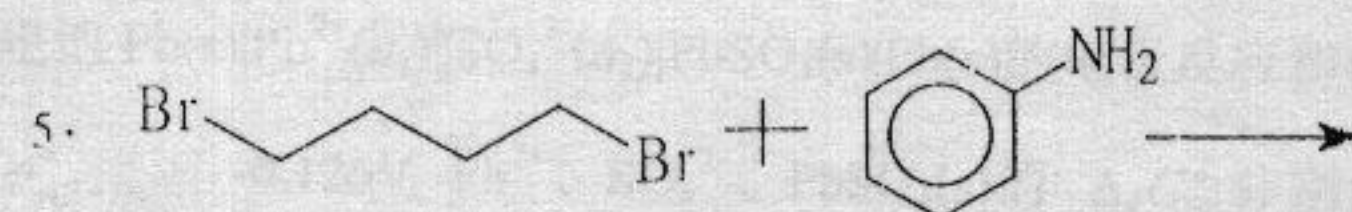
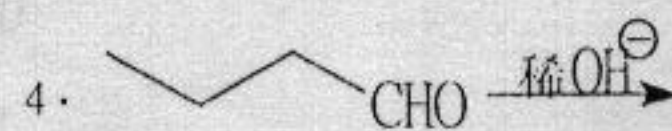
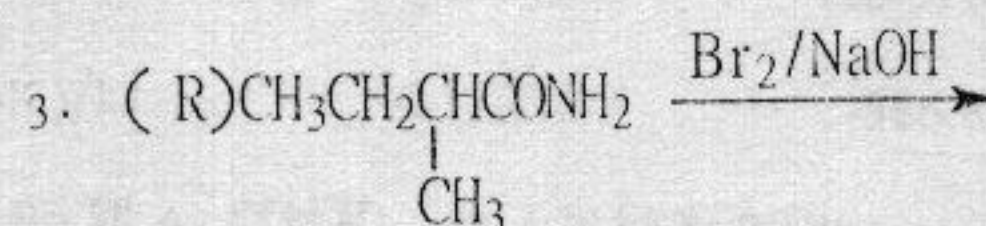
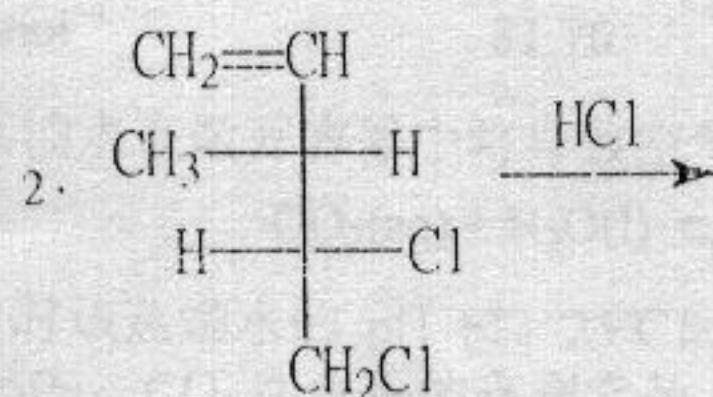
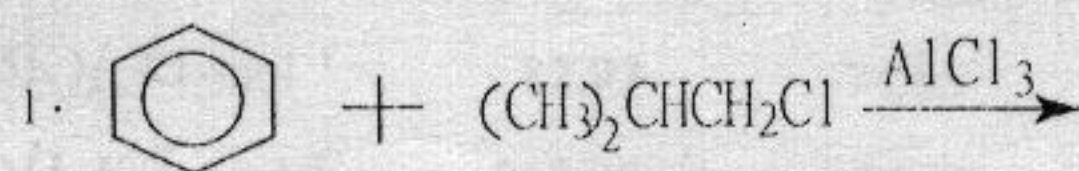
(试题共 3 页)

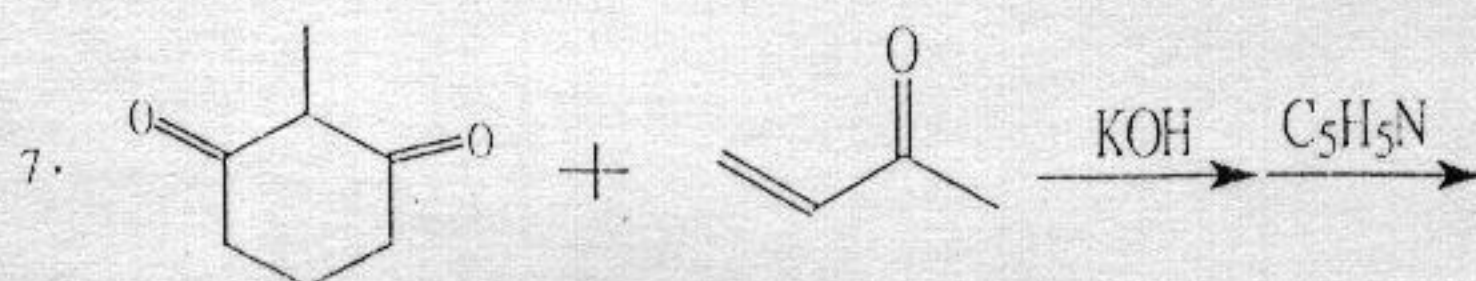
(答案必须写在答题纸上, 写在试题上不给分)

一. 【8】简要回答下列问题。

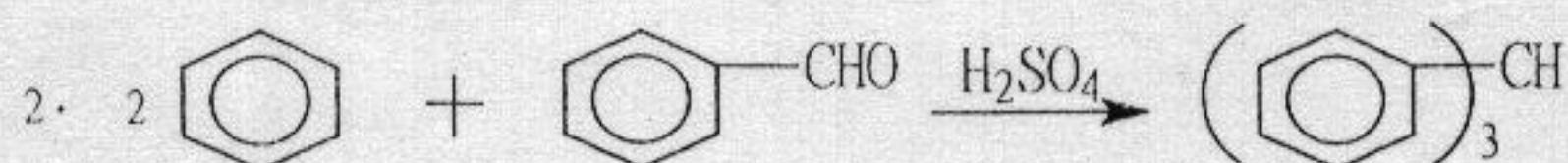
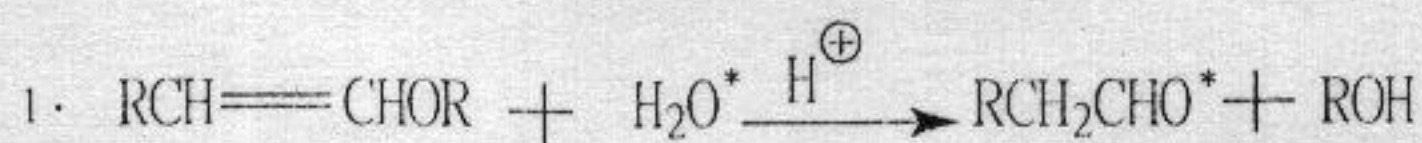
1. 如何用 IR 光谱区别环己醇和环己酮?
2. 在伯、仲、叔胺的一组异构体中, 为什么叔胺的沸点最低?
3. 为什么光活性的环氧丙烷在酸或碱性条件下生成的丙二醇有相反的旋光活性?
4. 为什么 $\text{CH}\equiv\text{CH}$ 的酸性大于 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 的酸性?

二. 【12】完成下列反应, 第 6 题是写出 a、b、c、d、e 所代表的条件。





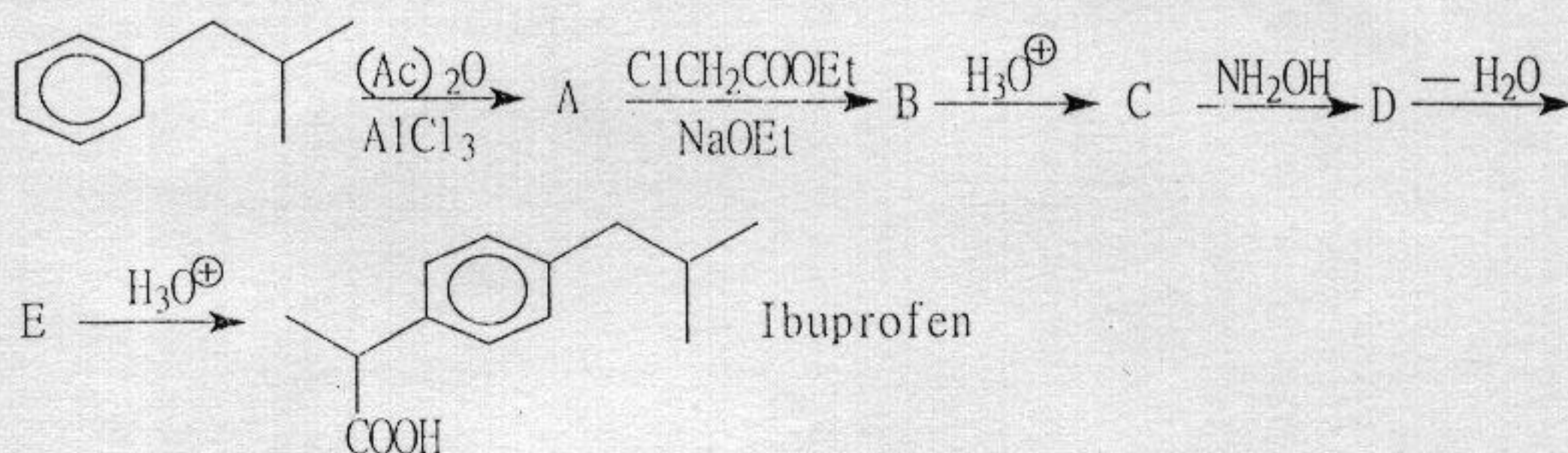
三. 【10】 写出下列反应机理。



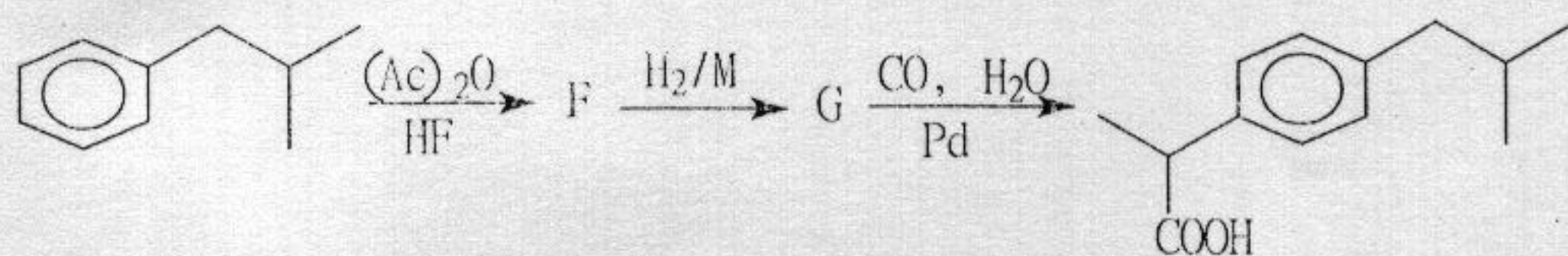
四. 【15】 Ibuprofen (布洛芬) 与 Aspirin 一样为非类固醇消炎药, 常用作消肿和消炎。

工业上有两条合成路线:

Boots Pure Drug Co:



Hoechst:



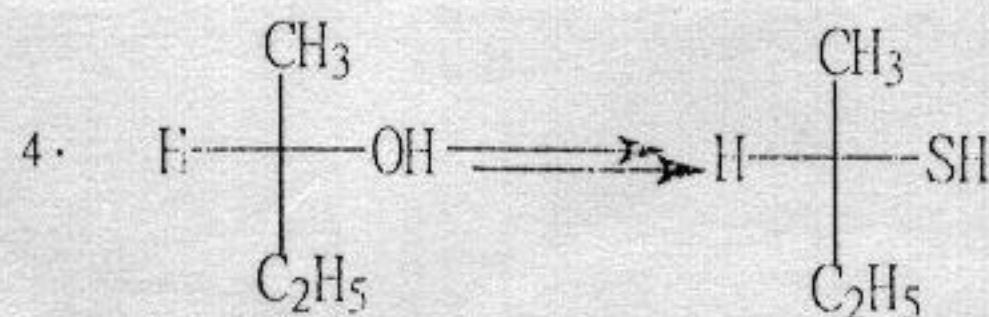
1. 写出中间体 A、B、C、D、G 的结构式。
2. 两条路线中, 哪条路线属原子经济性反应? 为什么?
3. 写出由 A 在指定条件下生成 B 的反应机理。

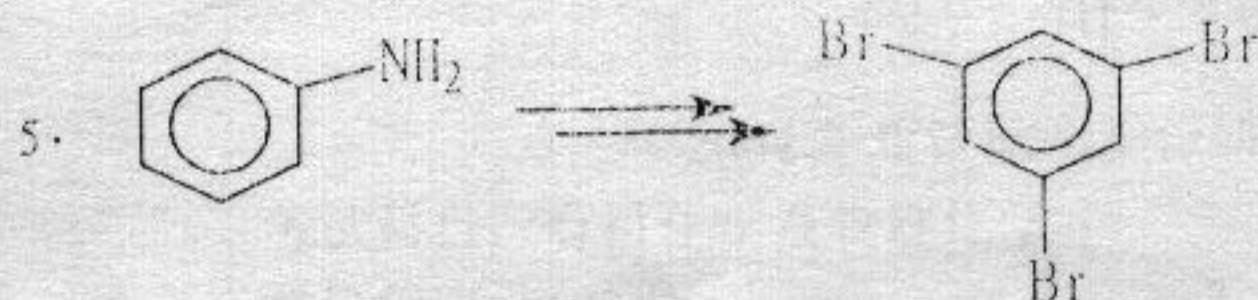
五. 【20】 按要求合成指定产物。

1. 以苯和其它原料合成乙酰苯胺。



3. 以正溴丁烷为原料合成正丁胺, 要求不含其它胺。





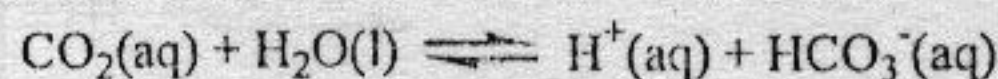
六、【10】结构推测题

1. 某化合物 A, 分子式为 $C_4H_8O_3$, 1H NMR 数据为 δ 1.27 (三重峰, 3H), δ 3.66 (四重峰, 2H), δ 4.13 (单峰, 2H) δ 10.95 (单峰, 1H), 写出该化合物的结构式, 并标明各质子的 δ 归属。
2. 化合物 A ($C_6H_{12}O_2$) 是手性分子, A 与硝酸银的氨水溶液反应生成一手性分子 B ($C_6H_{12}O_3$), A 用硝酸氧化生成产物 C, C 是非手性分子, C 用氢化铝锂还原得产物 D, D 也是非手性的, 试推测 A、B、C、D 的构造式。

- 七、【22】1. 确定甲烷和苯分子中碳原子的杂化类型、分子几何形状及分子所属点群。
2. 已知热力学数据如下, 298.15K、101.325kPa 下能否用甲烷和苯蒸气合成甲苯蒸气? 若温度升至 773.15K 又如何?

物质	$C_6H_6(g)$	$CH_4(g)$	$C_6H_5CH_3(g)$	$H_2(g)$
$\Delta_f H_m^\circ(298.15K)/kJ \cdot mol^{-1}$	82.93	-74.85	49.99	0
$S_m^\circ(298.15K)/J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	269.20	186.19	319.74	130.59
$C_{p,m}/J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	81.76	35.72	103.76	28.84

- 八、【17】蒸馏水在敞开容器中将导致空气中的 CO_2 气体溶于水中改变 H^+ 浓度:



试计算 25°C 时该蒸馏水的 pH 值。25°C 时水的离子积常数 $K_w=1.0 \times 10^{-14}$, 空气中 CO_2 的分压为 405Pa, CO_2 在水中的亨利常数 $k=3.1 \times 10^8 Pa \cdot dm^3 \cdot mol^{-1}$, 热力学数据如下:

物质	$H_2O(l)$	$HCO_3^-(aq)$	$CO_2(aq)$
$\Delta_f G_m^\circ(298.15K)/kJ \cdot mol^{-1}$	-237.178	-586.848	-386.02

- 九、【18】1. Pb 属 A_1 型结构, 原子半径为 0.175nm。确定点阵型式、计算其晶胞参数。

2. 写出电池 $Pb(s)|Pb^{2+}(a_1)||SO_4^{2-}(a_2)|PbSO_4(s)|Pb(s)$ 的电极反应和电池反应。

3. 已知 $\varphi_{Pb^{2+}/Pb}^\circ = -0.126V$, Pb^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 $PbSO_4(s)$ 的 $\Delta_f G_m^\circ$ 分别为 -24.31、-742.0、-811.23 $kJ \cdot mol^{-1}$, 求 25°C $PbSO_4(s)$ 的溶度积常数 K_{sp} 及 $\varphi_{SO_4^{2-}/PbSO_4(s)/Pb(s)}^\circ$ 。

- 十、【18】二甲醚的气相分解 $CH_3OCH_3(g) \longrightarrow CH_4(g) + H_2(g) + CO(g)$ 813K 时把二甲醚充入真空反应器内, 测得容器压力 p_B 随时间的变化如下:

t/min	6.5	26.5	52.5	∞
p_B/kPa	40.8	62.4	77.9	93.1

- 已知分解反应的半衰期与二甲醚的初始压力无关, 1. 确定反应级数及二甲醚的初始压力。2. 求反应的速率常数 k 及反应的半衰期 $t_{1/2}$ 。3. 当容器压力达 50kPa 需时间多长?