

2006 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

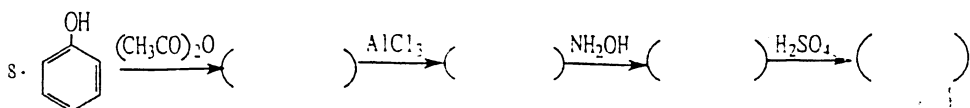
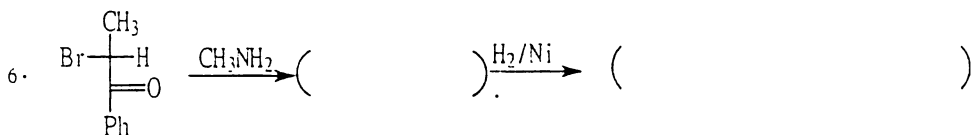
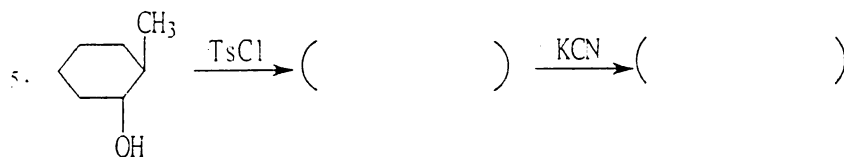
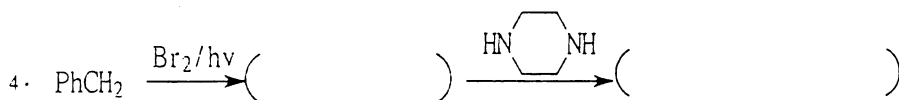
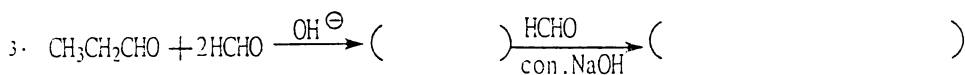
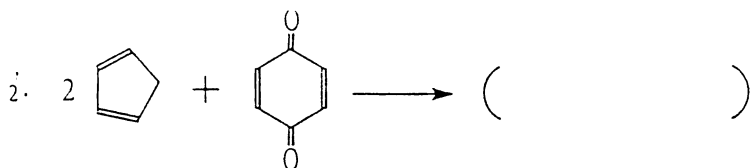
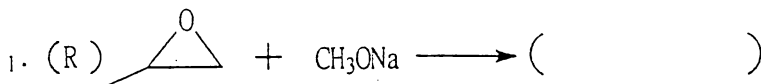
科目代码：829 #

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

(试题共 6 页)

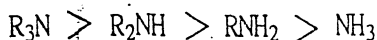
可带计算器 答案直接写在答题纸上，写在试题上不加分

一. 完成下列反应，注意产物构型 (16)



二. 完成下列事项 (12)

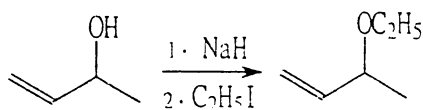
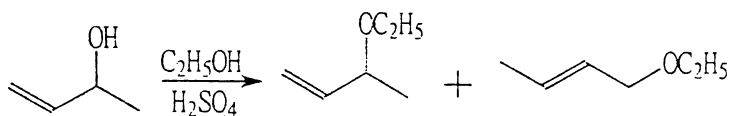
1. 简要说明下列胺和氨在气相中的碱性顺序。



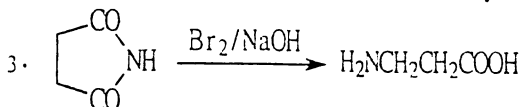
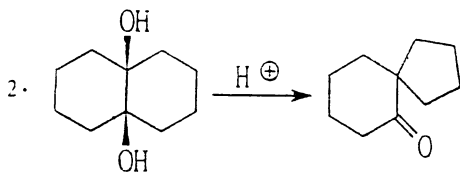
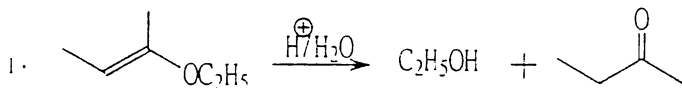
2. 根据表中每个化合物的分子式和 IR、¹HNMR 的数据, 判断其结构。

分子式	C ₁₀ H ₁₄ O	C ₈ H ₁₁ N	C ₅ H ₈ O
IR: ν	3350, 1600, 1490, 710, 690	3400, 1500, 740, 690	1780
¹ HNMR δ	1.1 (s, 6H), 1.4 (s, 1H), 2.7 (s, 2H), 7.2 (5H)	1.4 (s, 1H), 2.5 (s, 3H), 3.8 (s, 2H), 7.3 (s, 5H)	1.1 (s, 6H), 2.2 (s, 2H)
结构式			

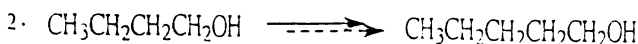
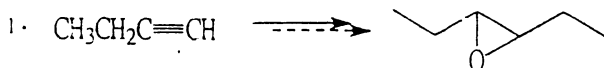
3. 解释下列两个反应的结果:

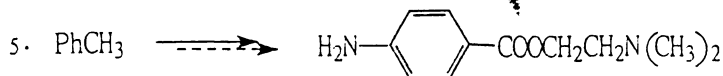
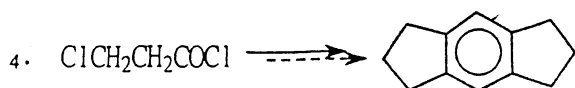
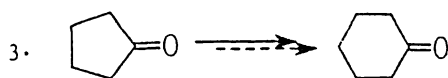


三. 写出下列反应机理 (15)



四. 由指定原料合成指定产物, 所需有机或无机试剂自选 (20)

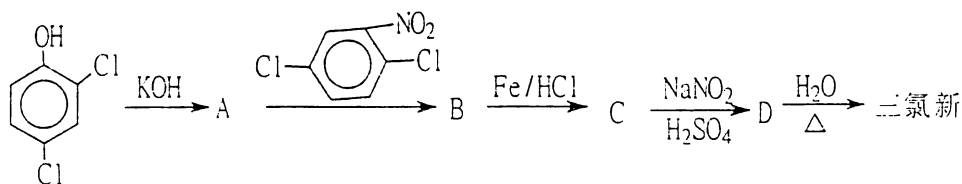




五. 推测结构题 (12)

1. 一光活性的化合物 A ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$), 当溶于氢氧化钠的水溶液时, 消耗 1 摩尔的碱, 酸化后化合物 A 又慢慢再生。A 用氢化铝锂处理, 随后质子化给出一非光活性的化合物 B, B 与乙酸酐反应生成化合物 C ($\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$), B 用铬酸氧化生成 β -甲基戊二酸。写出化合物 A、B、C 的结构式。

2. 一种新型抗微生物剂 2, 4, 4'-三氯-2-羟基二苯醚, 俗称三氯新, 它广泛应用于口腔, 皮肤卫生, 餐具清洁等。合成三氯新的方法有多种, 其中之一如下:



① 请写出中间体 A、B、C、D 和三氯新的结构

② 经该工艺所得产品中含有少量的二苯并呋喃和二恶英, 请写出生成二苯并呋喃或二恶英的机理。

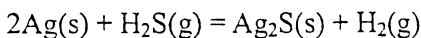
六、(12 分) 将 25°C , p° 下的 $1\text{molH}_2\text{O(l)}$ 加热气化为 200°C , $2p^{\circ}$ 下的 $\text{H}_2\text{O (g)}$, 求此过程的 ΔH 和 ΔS 。

已知 $25^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ 间 $C_{p,m}(\text{H}_2\text{O, l}) = 75.4\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$100^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ 间 $C_{p,m}(\text{H}_2\text{O, g})/\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 36.86 - 7.95 \times 10^{-4} (T/\text{K})$

正常沸点下水的摩尔气化焓 $\Delta_{\text{vap}}H_m^{\circ}(\text{l}) = 40.6\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 水蒸气可视为理想气体。

七、(8 分) Ag(s) 受 H_2S 气体的腐性会发生以下反应



(1) 298K 下应控制混合气中 H_2S 的量分数 $x_{\text{H}_2\text{S}}$ 小于多少 Ag 才不会被腐蚀? 已知 $\Delta_f G_m^{\circ}(\text{Ag}_2\text{O, s}) = -40.25\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

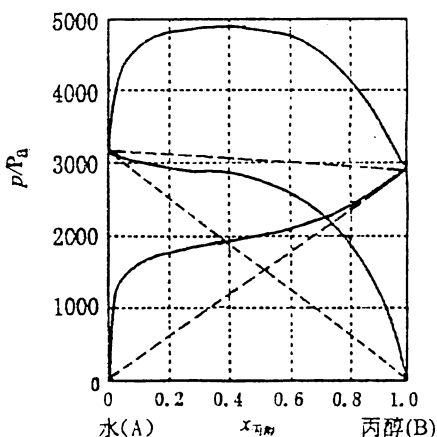
$$\Delta_f G_m^{\circ}(\text{H}_2\text{S, g}) = -32.93\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2) 将 Ag(s) 放置在 $\text{H}_2\text{S(g)}$ 中反应达平衡, 该平衡体系的独立组分数 C 和自由度 f 为多少?

八、(14 分) 25°C 水(A) — 丙醇(B) 溶液达气 — 液平衡时各组分的蒸气压和蒸气总压与液相组成的关系如右图所示, 根据相图解答:

(1) 粗略绘出该体系的沸点 — 组成图, 注明各相区的相态, 讨论体系精馏分离的特点;

(2) 若以 25°C 的纯水为标准态, 求 $x_{\text{乙醇}} = 0.2$ 的溶液中水的活度和活度系数。若以 25°C 服从亨利定律的假想纯态为标准态, 以上溶液中水的活度和活度系数又为多少?



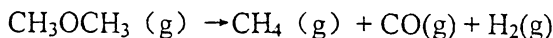
(3) 与纯水相比, $x_{\text{丙醇}}=0.01$ 丙醇稀水溶液的表面张力有什么变化?

若 25°C 时 $x_{\text{丙醇}}=0.01$ 丙醇水溶液的密度 $\rho=980\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, 表面张力随活度 a_B

($a_B=c_B/c^{\circ}$, $c^{\circ}=1\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$) 的变化率 $\left(\frac{\partial\gamma}{\partial a_B}\right)_T = -2.38\times 10^{-6}\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$, 求

溶液中丙醇的表面过剩 Γ_B 。

九、(14 分) 二甲醚气相分解反应为 4 级反应:



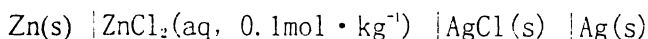
813K 下把二甲醚引入一恒温真空容器中, 测量压力随时间变化的数据为:

t/s	390	770	1587	∞
$p_{\text{总}}/\text{Pa}$	40.8	48.8	62.4	93.1

(1) 求 813K 反应的速率常数 k 和半衰期 $t_{1/2}$;

(2) 若因操作失误, 容器内有未抽尽的惰性气体存在, 实验测定的 $p_{\text{总}}$ 实际为反应混合气和惰性气体的总压, 又应如何由 $p_{\text{总}}$ 进行数据处理得到速率常数 k ? 写出数据分析过程。

十、(12 分) 25°C 时测得电池



的电动势 $E=1.0157\text{V}$, 电池电动势的温度系数 $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = -7.50\times 10^{-4}\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$,

(1) 由 Debye-Hückel 极限公式计算 ZnCl_2 溶液中 ZnCl_2 的平均活度系数 γ_{\pm} 和平均活度 a_{\pm} ;

(2) 写出以上电池的电极反应和电池反应;

(3) 求 25°C 电池的 E° 和放电 $2F$ 电池反应的 $\Delta_r G_m^{\circ}$, $\Delta_r S_m^{\circ}$ 和 $\Delta_r H_m^{\circ}$ 。

(15 分) 经 X 射线分析鉴定, 某一离子晶体属于立方晶系, 其晶胞参数 $a = 508\text{pm}$, 晶胞顶点位置被 Cu^{2+} 占据, 体心位置被 Cs^+ 占据, 棱心位置被 Cl^- 占据。请据此回答:

- (1) 指出晶体的化学组成、点阵型式和结构基元 (3 分);
- (2) 指出 Cu^{2+} 和 Cs^+ 的 Cl^- 配位数 (2 分);
- (3) Cs^+ 和 Cl^- 离子半径大致相近, 指出 Cs^+ 和 Cl^- 联合组成哪种型式的堆积, Cu^{2+} 占据什么空隙 (2 分) ?
- (4) 计算两种正离子的半径值(Cl^- 半径为 181pm) (4 分);
- (5) 计算晶体的理论密度 (Cu 、 Cs 、 Cl 的摩尔质量分别为 63.55 、 132.91 、 $35.45\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) (3 分);
- (6) 若晶胞顶点位置被 Cs^+ 占据、体心位置被 Cu^{2+} 占据, Cl^- 占据什么位置 (1 分) ?