

2008 年攻读硕士学位研究生入学考试试题

考试科目：有机及物理化学

科目代码：829

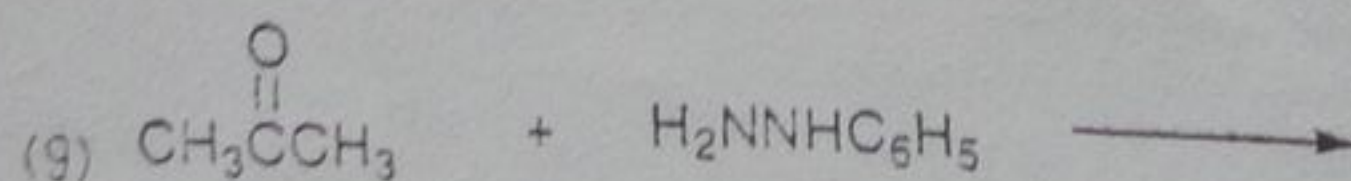
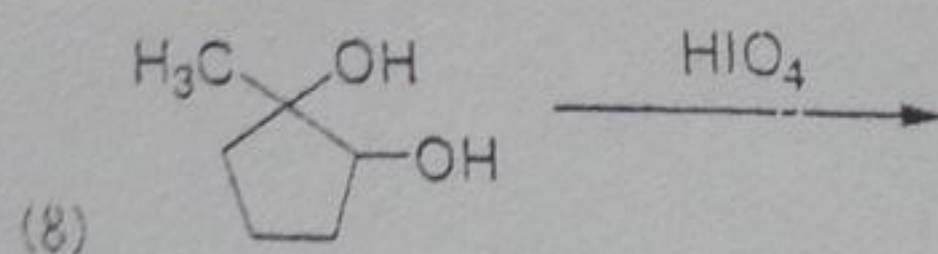
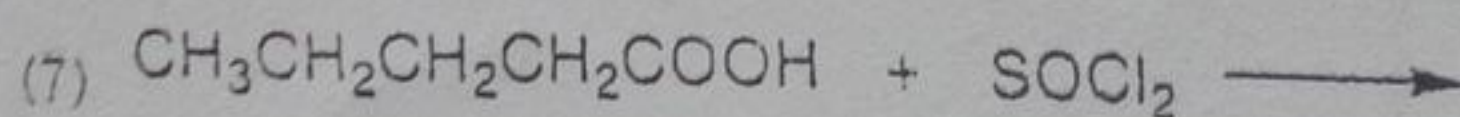
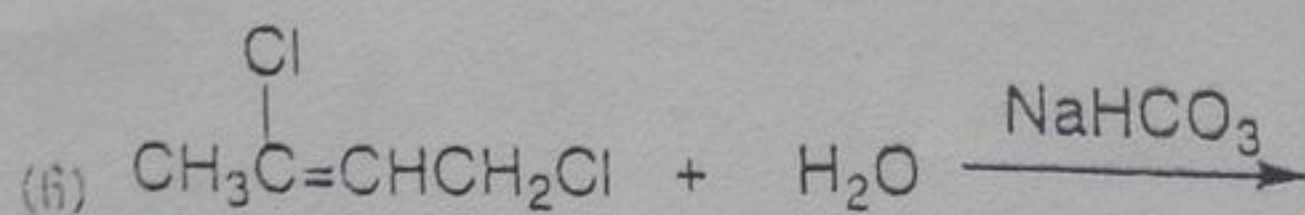
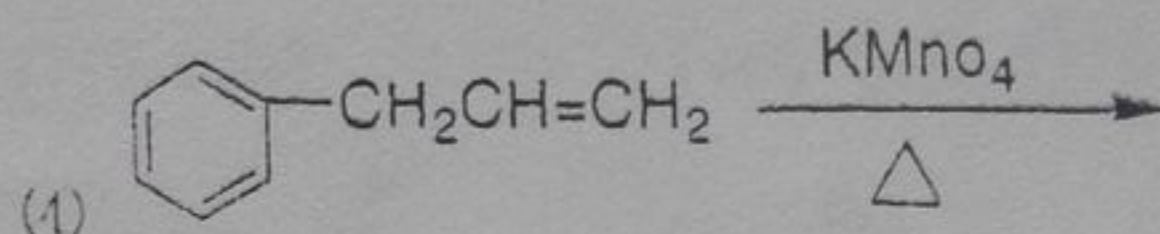
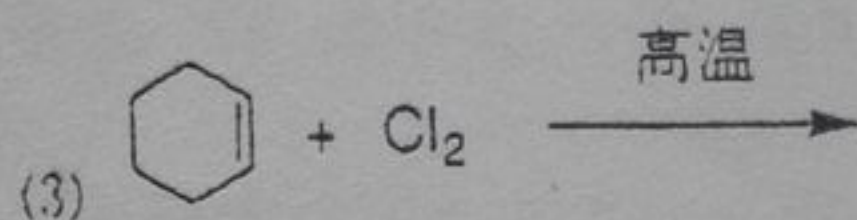
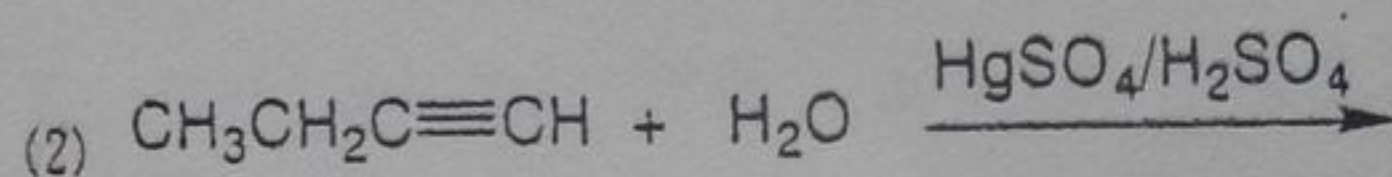
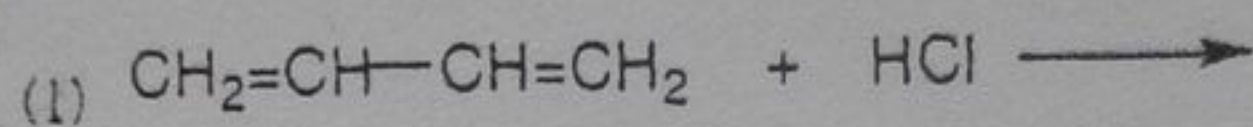
专业：无机化学、分析化学、有机化学、物理化学、高分

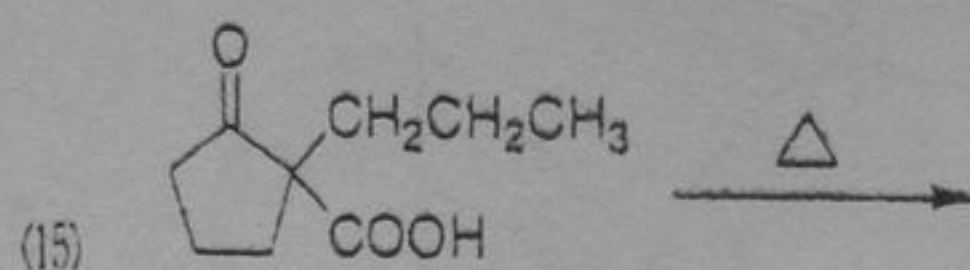
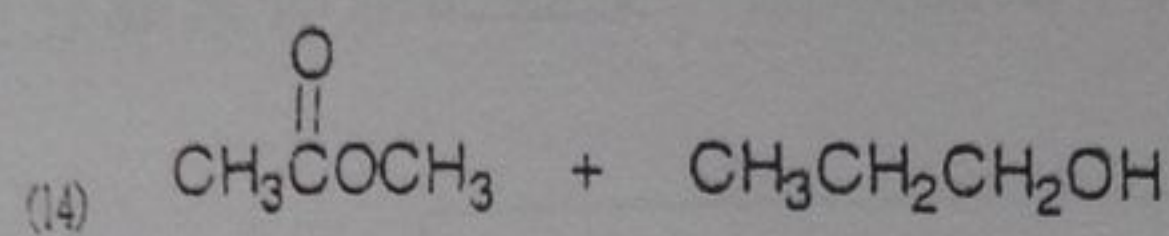
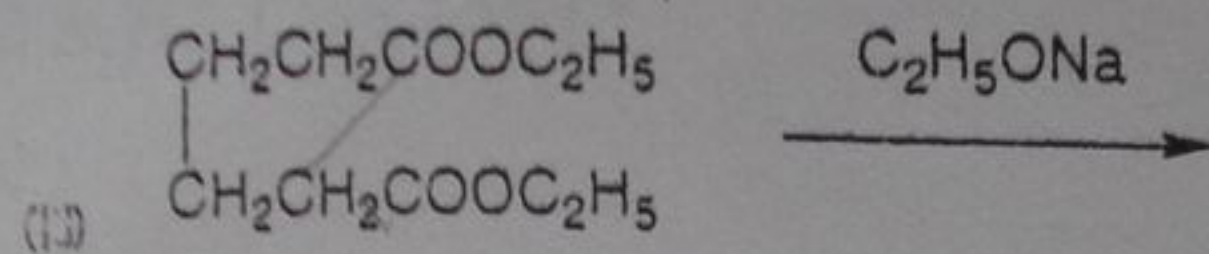
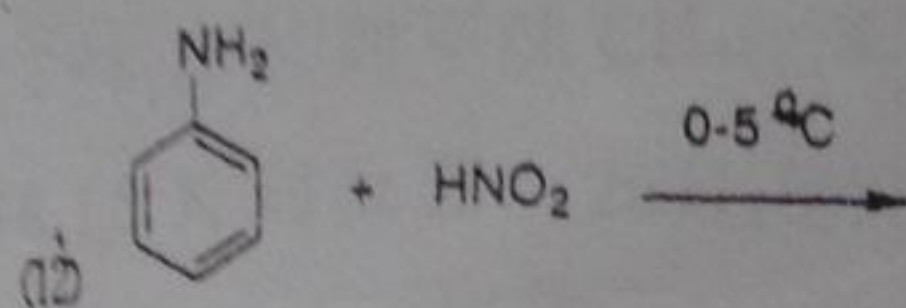
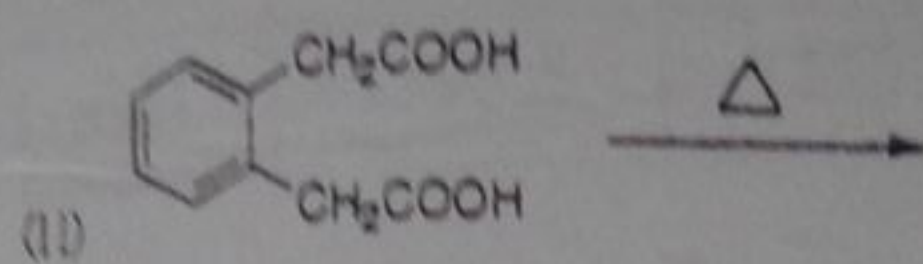
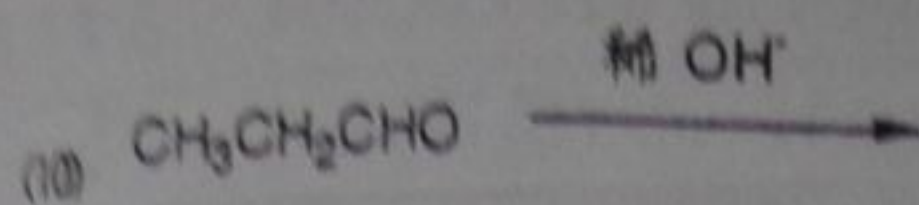
化学与物理、绿色化学、化学生物学

可以携带计算器（试题共 5 页）

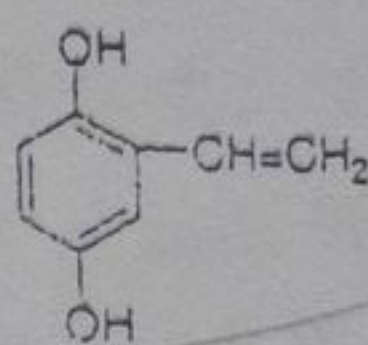
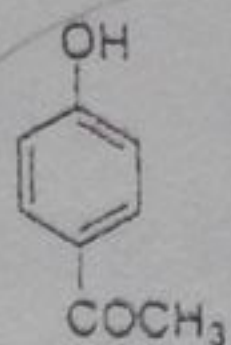
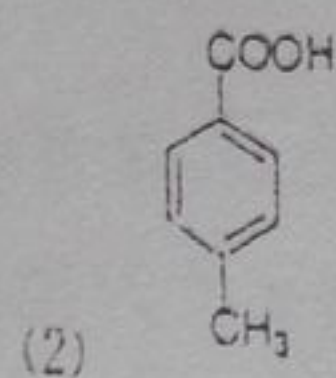
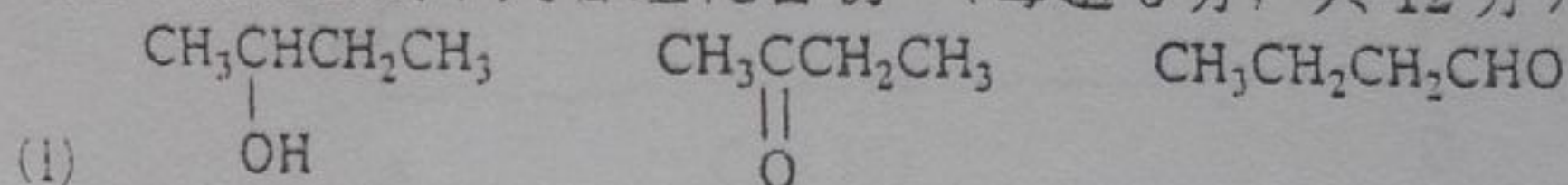
（答案必须写在答题纸上，写在试题上不给分）

一、完成反应（每题 2 分，共 30 分）

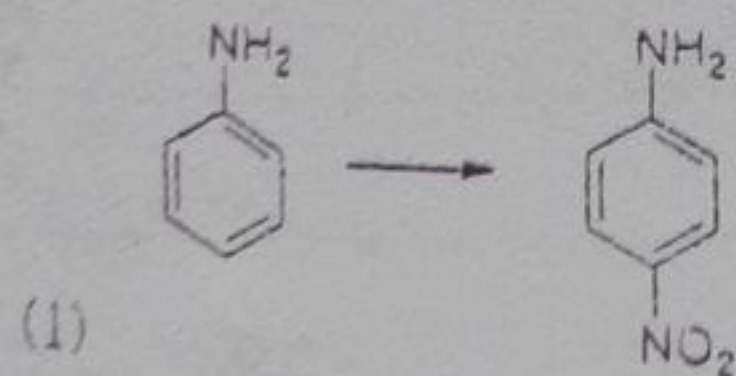




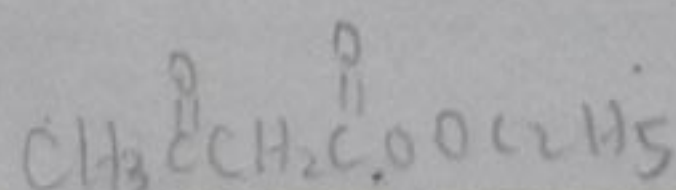
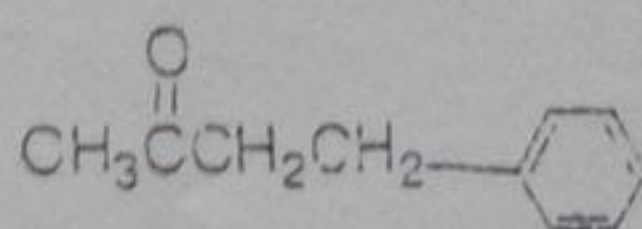
二. 用化学方法鉴别下列各组化合物 (每题 6 分, 共 12 分)



三. 由指定原料及其它试剂合成 (每题 6 分, 共 12 分)



(2) 由乙酰乙酸乙酯合成



四、(12分) 反式丁烯二酸二乙酯与 Br_2 的加成反应产物为内消旋体；而顺式丁烯二酸二乙酯与 Br_2 的加成反应产物为外消旋体。

1. 写出两个反应的反应机理。(8分)

2. 说明在光照下上述反应失去立体选择性的原因。(4分)

五、(9分) 未知物X, MS图上 m/e 116 出现分子离子峰, UV谱上在 $200 \sim 800 \text{ nm}$ 范围内无吸收, IR 谱中无 $-\text{OH}$ 基和 $>\text{C}=\text{O}$ 基的吸收, X 的 ^1H NMR谱如图1。X 在稀 H_2SO_4 溶液中水解生成两个有机化合物 Y 和 Z。Y 的 M^+ 峰在 m/e 72, IR在 $2850 \sim 3010 \text{ cm}^{-1}$ (强), 1710 (强), $1320 \sim 1460$ 以及 1175 cm^{-1} 都有吸收峰。 ^1H NMR吸收峰出现在 $\delta = 1.0$ (t, 3H, $J=7 \text{ Hz}$), 2.1 (s, 3H) 和 2.45 (q, 2H, $J=7 \text{ Hz}$) ppm。Z 的 M^+ 峰在 m/e 62, IR在 $3100 \sim 3600$ (强、宽), $2850 \sim 2950$ 和 $1000 \sim 1100$ (强) cm^{-1} 有吸收, ^1H NMR: 纯液体 $\delta = 3.7$ (s), 4.7 (s), 强度比为 2:1, 写出X、Y、Z的结构。

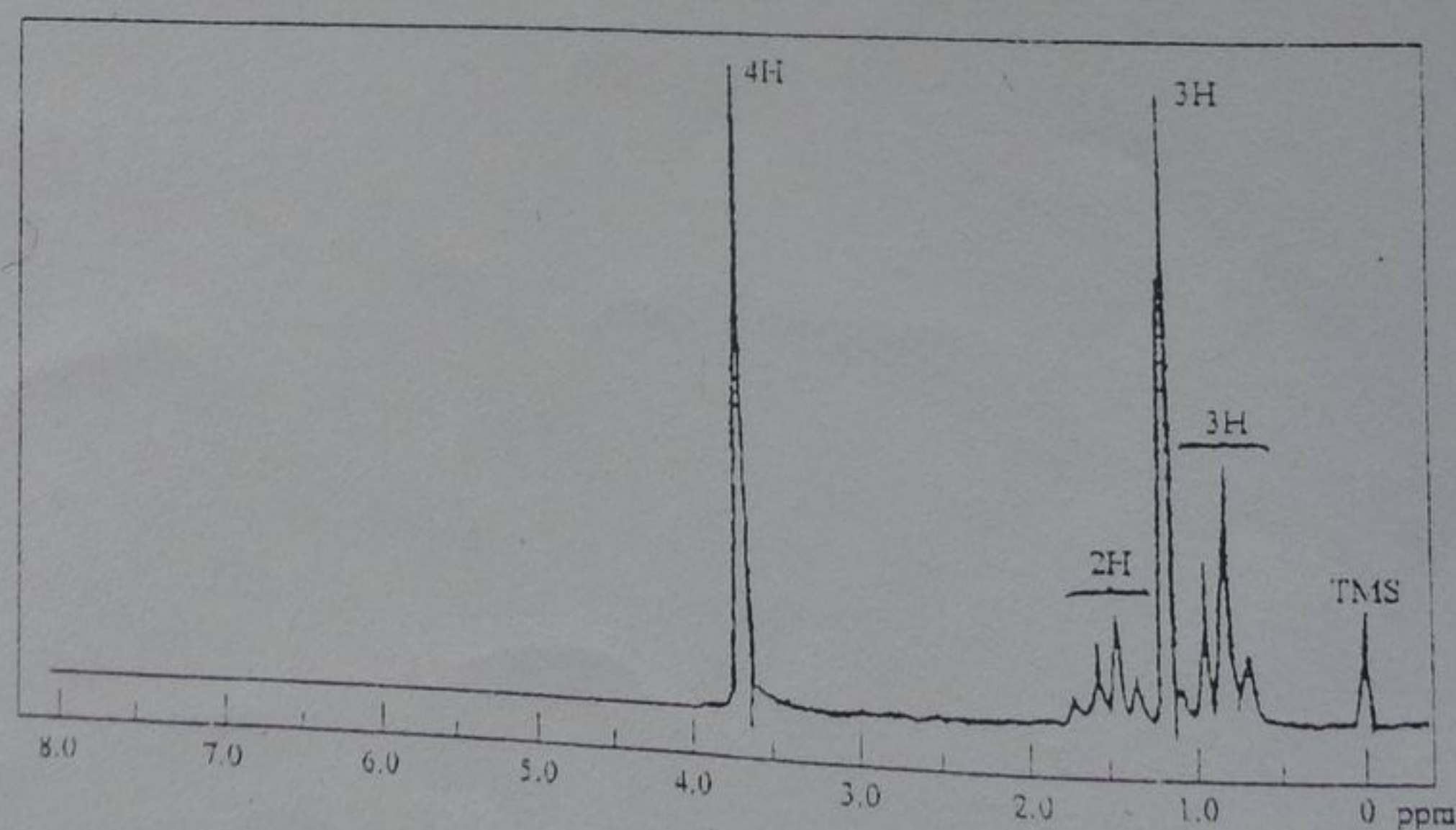


图1 化合物 X 的 ^1H NMR 谱

六. (12 分)

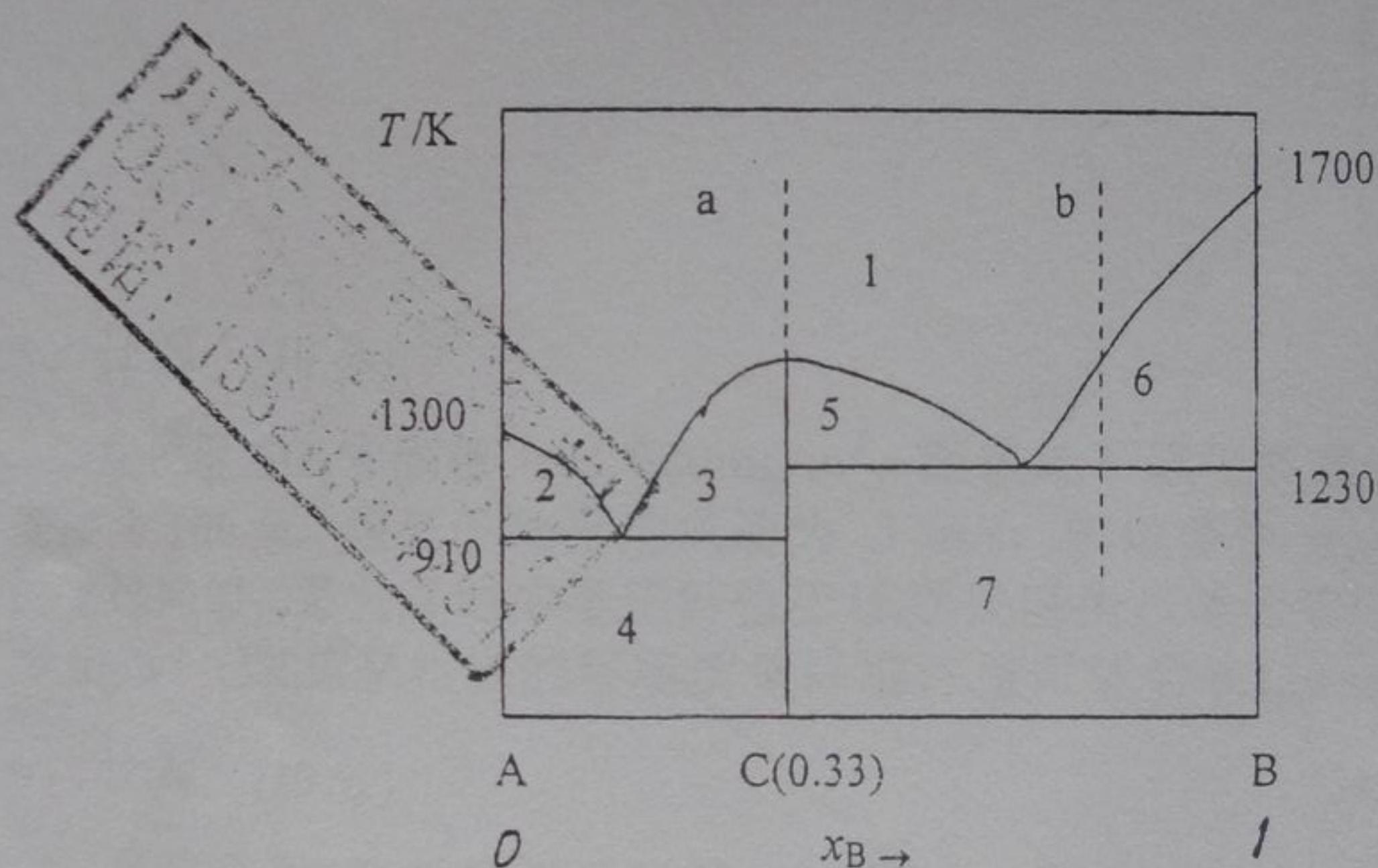
已知 298.15 K, 101.325 kPa 时下列数据:

物质	C(石墨)	H ₂ (g)	CH ₄ (g)	C ₂ H ₄ (g)	H ₂ O(g)
$\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$				52.4	-241.8
$\Delta_c H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-393.5	-285.8	-890.1		

- 试求 298.15 K 时甲烷 CH₄(g) 的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$ 为多少?
- 求 298.15 K 时反应: $2\text{CH}_4(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的标准摩尔反应焓 $\Delta_r H_m^\ominus$ (298.15K)。

七. (14 分)

A-B 二组分凝聚体系的温度-组成图如下:



- A 与 B 能形成化合物 C, 写出 C 的化学式, 该化合物是否稳定?
- 画出组成为 a 和 b 的熔化物从 1700K 冷却到 900K 过程的步冷曲线;
- 在下表中注明各相区能稳定存在的相态和条件自由度。

相区	1	2	3	4	5	6	7
相态	l	l+s _A	l+s _C	s _A +s _C	l+s _C	l+s _B	s _B +s _C
自由度 f*							

八. (12 分)

338K 时, 在气相中某物质分解的速率常数为 0.292 min^{-1} , 活化能为 $103.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试计算 353K 温度下的速率常数 k 和半衰期 $t_{1/2}$ 的数值, 并写出阿累尼乌斯公式的定量指数形式。

九. (16 分)

1mol 理想气体从 300K, 101.325kPa 下等压加热到 600K, 求此过程的 Q , W , ΔU , ΔH 和 ΔS 。已知此理想气体 300K 时的 $C_{p,m}=30.0 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

十. (21 分)

已知 298 K, P^θ 时, 可逆电池 $\text{Pt} | \text{H}_2(P^\theta) | \text{NaOH}(\text{aq}) | \text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) | \text{Ag}(\text{s})$ 的电动势 $E=1.169\text{V}$ 。在可逆放电 2F 电量过程中放出热量 29.414 kJ。试:

- (1) 写出电极反应和电池反应;
- (2) 计算该电池反应的标准平衡常数 K^θ ;
- (3) 求算 298K 时 Ag_2O 的标准摩尔生成热 $\Delta_f H_m^\theta(\text{Ag}_2\text{O}, \text{s})$,
已知 298 K 时 $\Delta_f H_m^\theta(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285.85 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。