

2009 年攻读硕士学位研究生入学考试试题

有机及物理化学

319

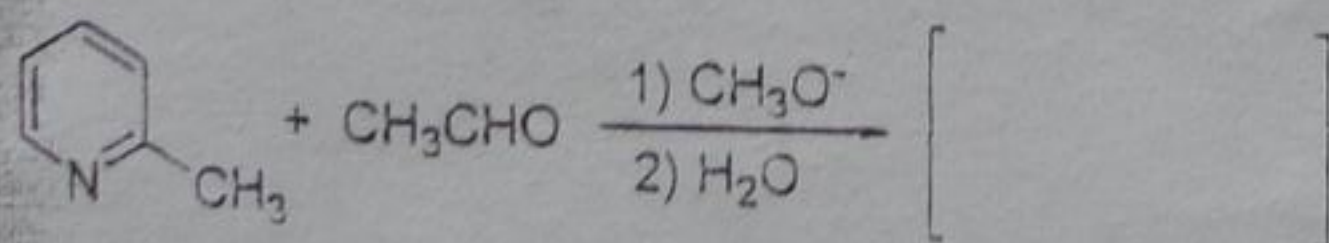
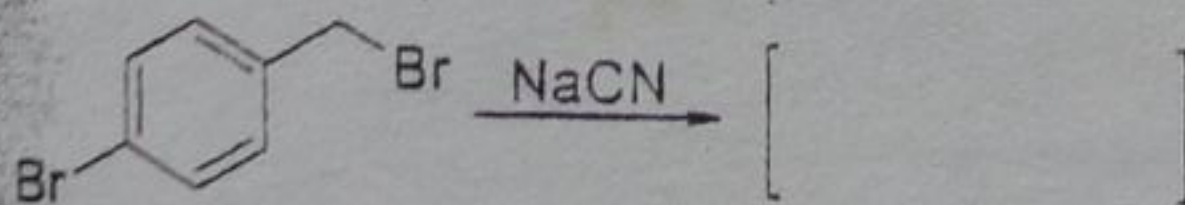
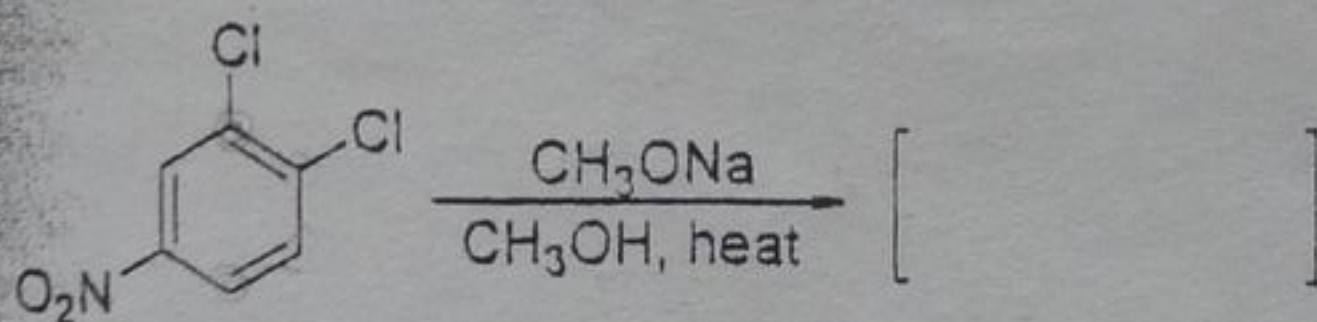
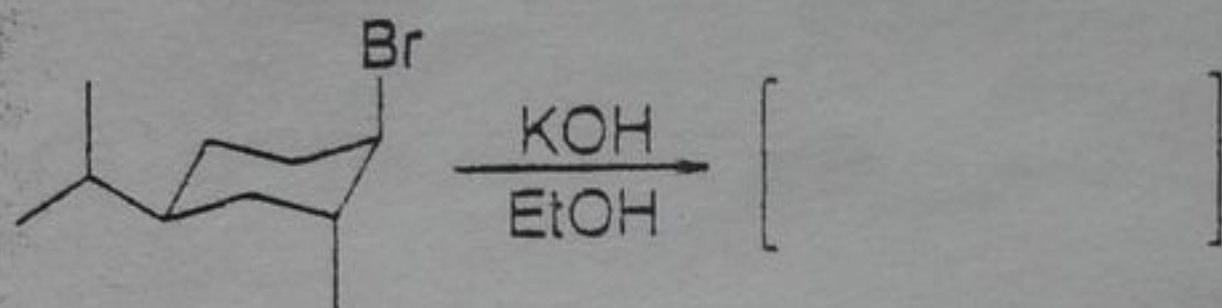
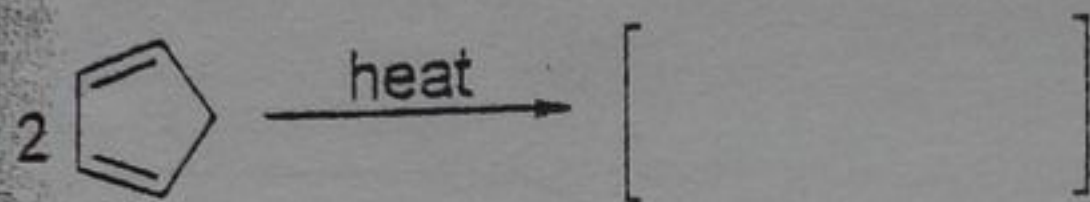
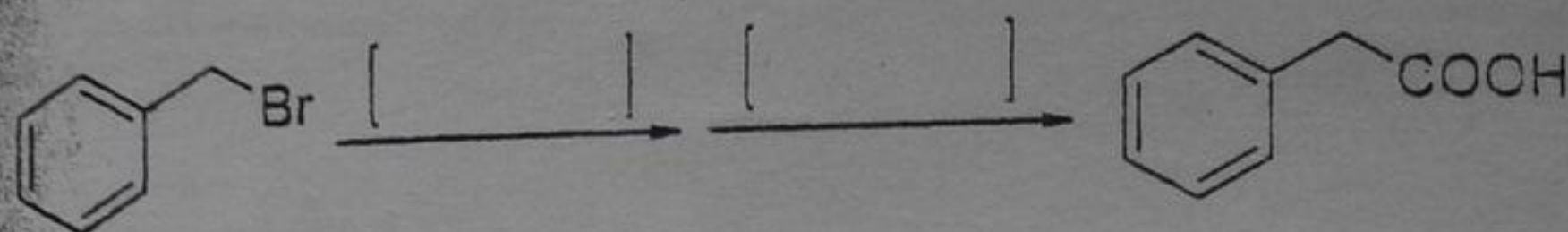
无机化学、分析化学、有机化学、物理化学、高分子化学与物理、绿色化学、化学生物学

携带计算器

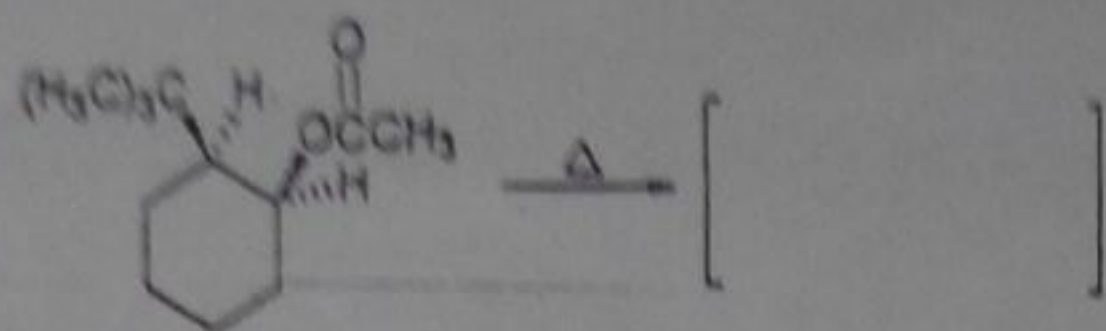
(试题共 4 页)

(答案必须写在答题纸上, 写在试题上不给分)

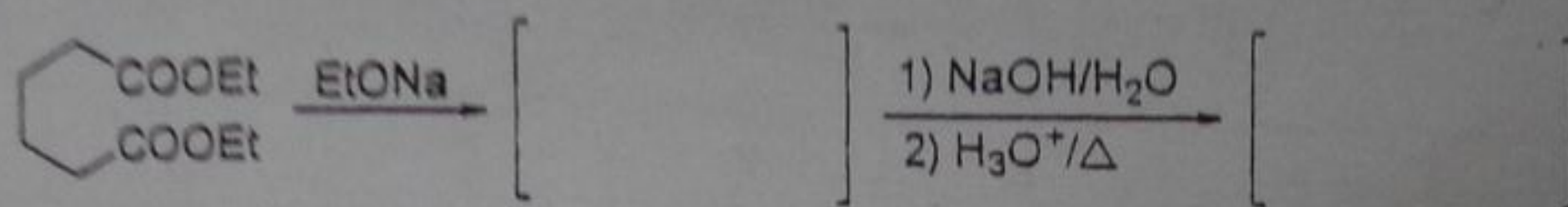
(24 分) 写出下列反应的主要产物。



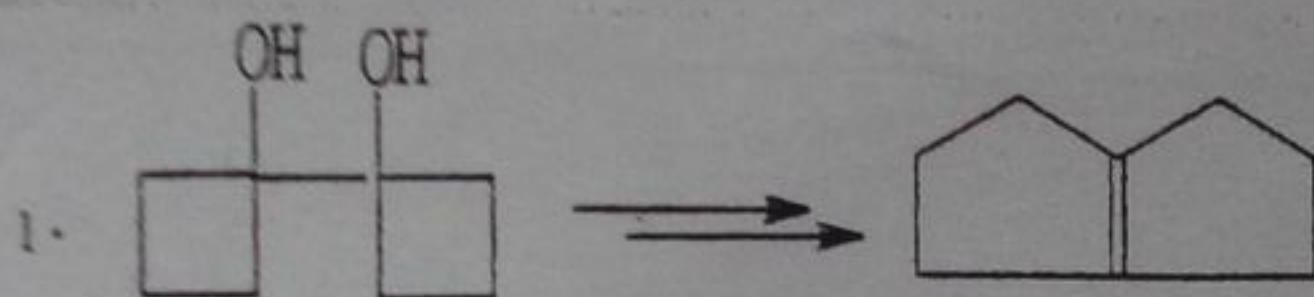
8.



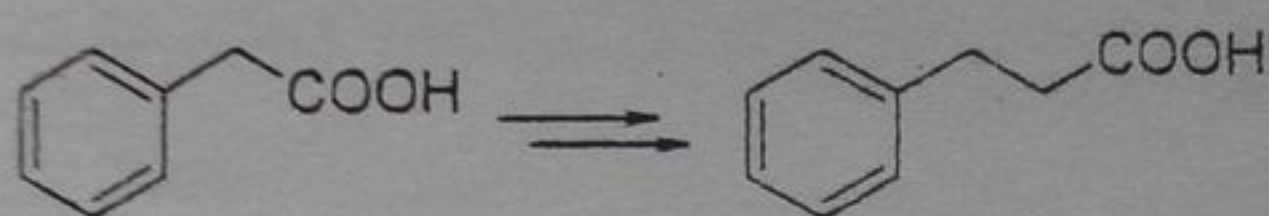
9.



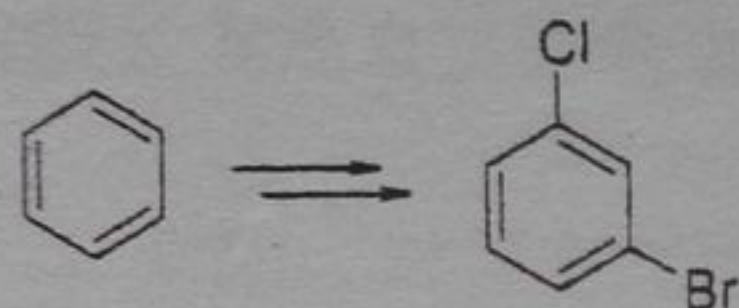
二、(20 分) 实现下列转变。



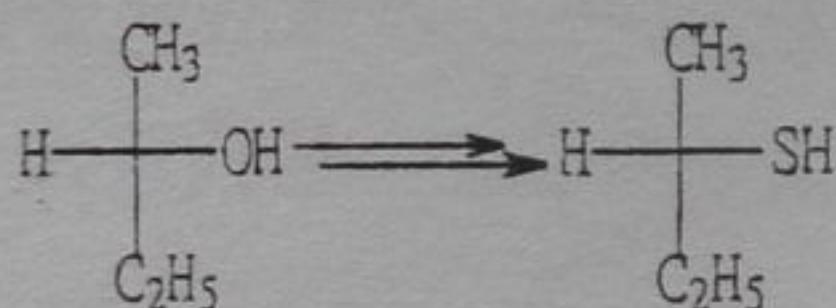
2.



3.



4.

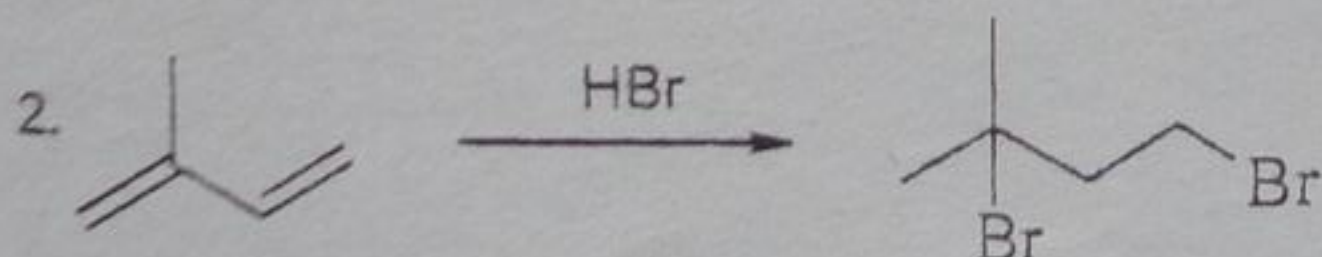
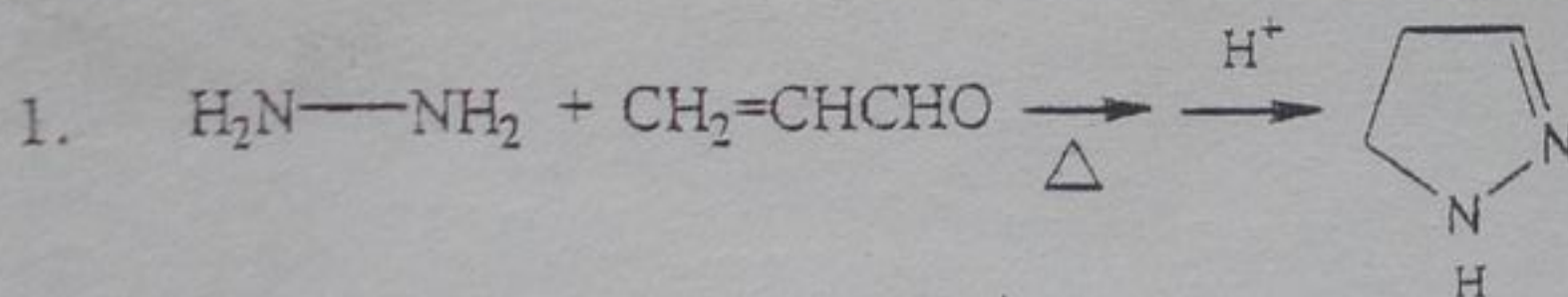


三、(10 分) 用化学方法鉴别以下两组化合物。

1. 苄溴、2-溴丙烷、正溴丁烷、2-溴-2-丁烯

2. $\text{HOCCOCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$

四、(10 分) 试说明下列反应机理。



五、(11 分) 蜜蜂的蜂王浆可按如下方法合成：化合物 A ($\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$) 在 1710 cm^{-1} 左右有红外吸收峰， $^1\text{H NMR}$ 显示三组信号峰。用甲基碘化镁处理 A 并水解后得到一个叔醇 B ($\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$)，B 脱水得到 C (C_8H_{14})。C 经臭氧化并在锌粉存在下水解得到唯一的化合物 D ($\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$)，其 $^1\text{H NMR}$ 谱在 δ 9-10 有一单峰。D 与丙二酸二乙酯在碱作用下反应得到一个产物，该产物经热酸水解得到“蜂王浆”E ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$)。E 催化氢化得到化合物 F ($\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$)，F 可发生碘仿反应得到三碘乙酸钠。试推导 A-F 的结构式。

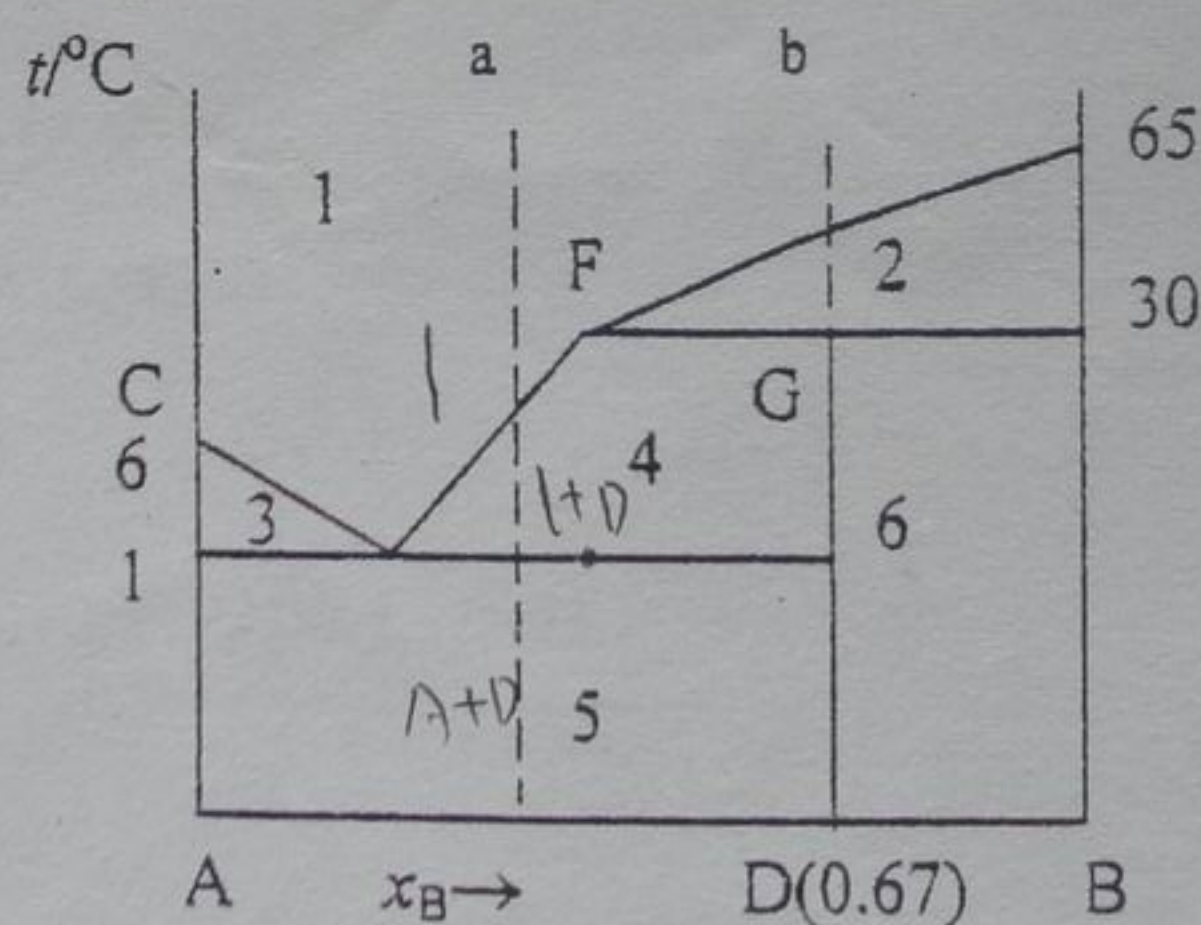
八. (12分) 已知苯在 101.325 kPa 和 353.25 K 时沸腾, 摩尔气化热为 30.88 kJ·mol⁻¹, 液体苯的定压摩尔热容 $C_{p,m}=142.7 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。今将 1 mol 40.53 kPa 的苯蒸气在 353.25 K 下恒温压缩至 101.325 kPa, 然后凝结为液体苯, 并将液体苯冷却到 333.15 K。求整个过程的 ΔS 。设苯蒸气视为理想气体。

七. (16分) 在天然气的综合利用中, 甲烷氧化偶联制乙烯反应很有经济价值, 其化学反应计量式为: $2\text{CH}_4(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 。已知 298.2K, 101.325kPa 时下列数据:

物质	$\text{CH}_4(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
$\Delta_f G_m^\theta / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-50.79		-228.59	68.18	
$\Delta_f H_m^\theta / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$		-393.5			-285.8
$\Delta_c H_m^\theta / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$				-1410.97	

- (1) 判断在 298.2K、标准态下, 反应能否自动进行, 写出判断过程。
- (2) 求 298.2K 时上述反应的标准平衡常数 K_p^θ 。
- (3) 求 298.2K, 乙烯 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$ 的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\theta(\text{C}_2\text{H}_4, \text{g})$ 。

八. (14分) A-B 二组分凝聚体系的温度-组成图如下:



川大考研资料
QQ: 1424778907
电话: 15828354257

1+12+1
2-3+1
2-2+1
2-

- (1). A 与 B 能形成化合物 D, 写出 D 的化学式, 该化合物是否稳定?
- (2). 画出组成为 a 和 b 的熔化物从 70°C 冷却到 0°C 过程的步冷曲线;
- (3). 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
相态	1	1 + S_B	1 + S_A	1 + 2	$S_H + S_D$	$S_B + S_D$
自由度 f^*	2	1	1	1	1	1

$2-1+1$ $2-2+1$

九. (18 分) 已知 298 K , P^{θ} 时, 可逆电池 $\text{Pt} | \text{H}_2(P^{\theta}) | \text{OH}^-(\text{aq}) | \text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) | \text{Ag}(\text{s})$ 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 298 K 电池自发放电 $2F$ 时电池反应的 $\Delta_r G_m$, $\Delta_r S_m$, $\Delta_r H_m$ 及 $\Delta_r U_m$ 。

十. (15 分) 298.2 K , 对恒容气相反应 $\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) \rightarrow 3\text{C}(\text{g})$ 进行动力学研究。第一次实验取 $\text{A}(\text{g})$ 的初始压力为 $0.001p^{\theta}$, $\text{B}(\text{g})$ 的初始压力为 p^{θ} 时, 根据实验数据用 $\lg p_A$ 对时间 t 作图得一直线, 且 $\text{A}(\text{g})$ 反应掉一半需时 60 min 。第二次实验取 $\text{A}(\text{g})$ 和 $\text{B}(\text{g})$ 的初始压力各为 $0.5p^{\theta}$, 用 $\lg p_A$ 对时间 t 作图也得一直线。

(1) 如果反应的速率方程可表示为 $r = kp_A^{\alpha} p_B^{\beta}$, 求 α 、 β 值。

(2) 求反应的速率常数 k 。

(3) 如果 $\text{A}(\text{g})$ 和 $\text{B}(\text{g})$ 的初始压力分别为 p^{θ} 和 $0.001p^{\theta}$, 求反应的半衰期 $t_{1/2}$ 。