

2010 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

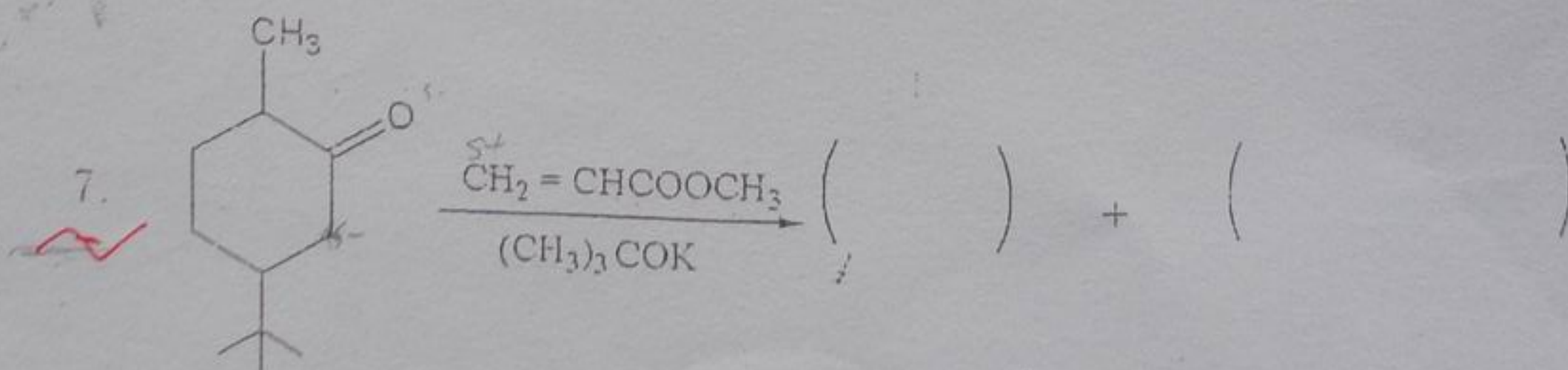
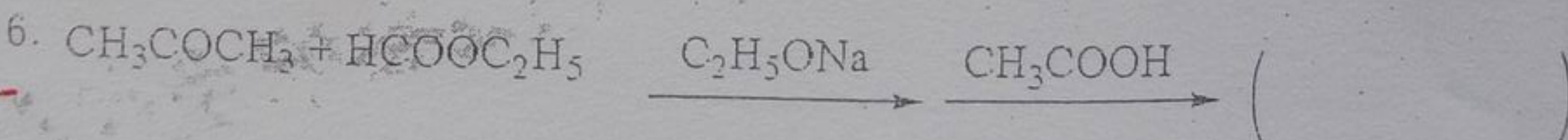
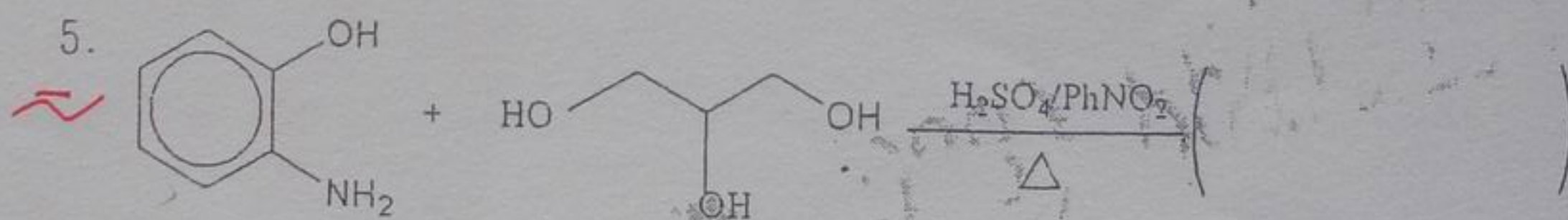
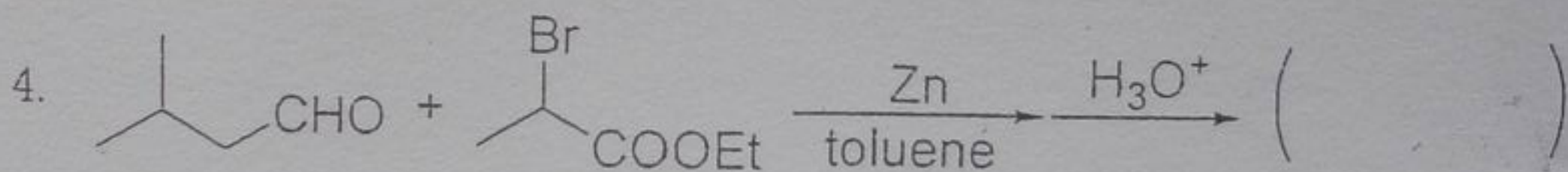
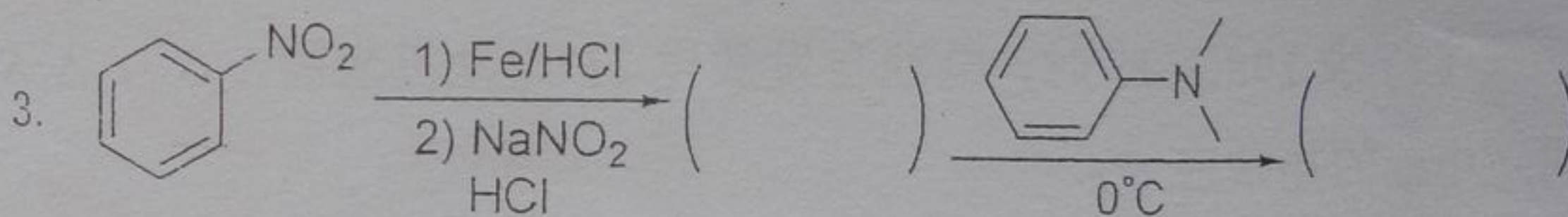
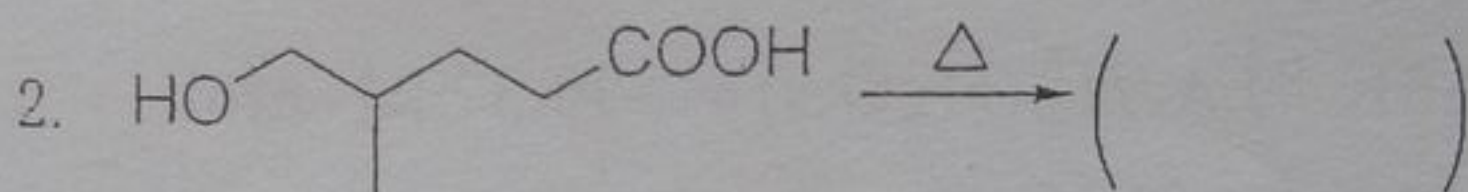
适用专业：无机化学、分析化学、有机化学、物理化学、高分子化学与物理、绿色化学、化学生物学

(试题共 4 页)

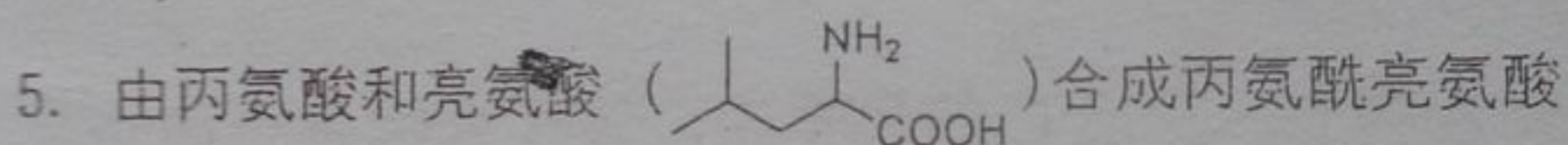
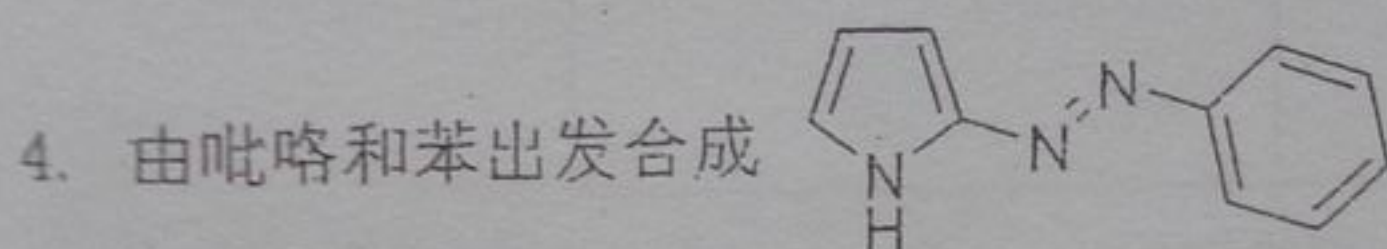
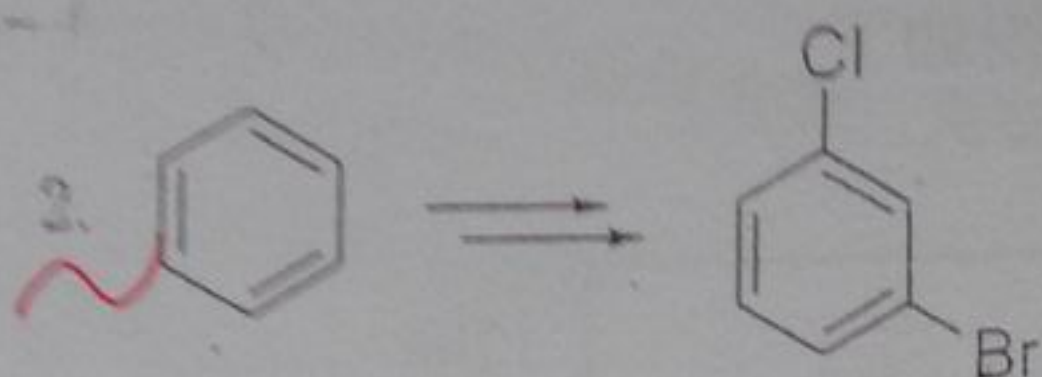
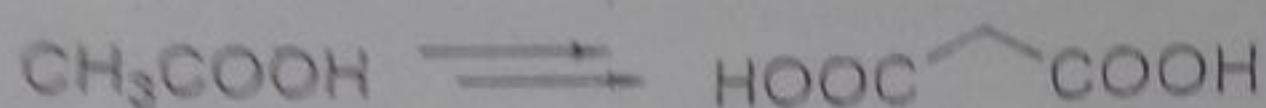
可带计算器

(答案必须写在答题纸上, 写在试题上不给分)

一. (20 分) 在括号内填入各物质的结构式。



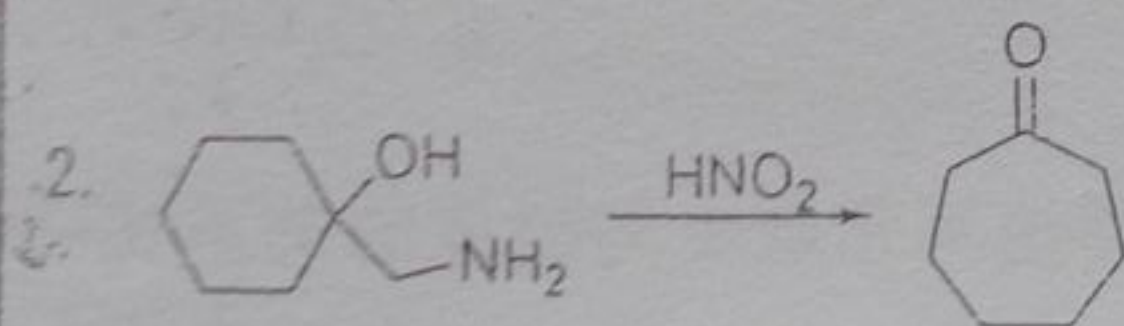
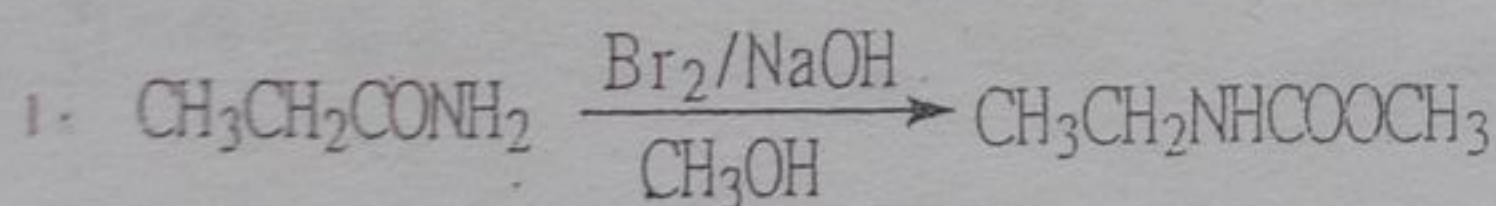
三. (25 分) 完成下列转变 (要求由指定原料合成, 试剂任选。)



三. (10 分) 1. 用化学方法鉴别 2-戊醇, 3-戊醇, 丙酮, 丙醛

2. 用化学方法分离环己醇 (b. p. 161°C) 和环己酮 (b. p. 156°C)

四. (10 分) 写出下述反应的机理。



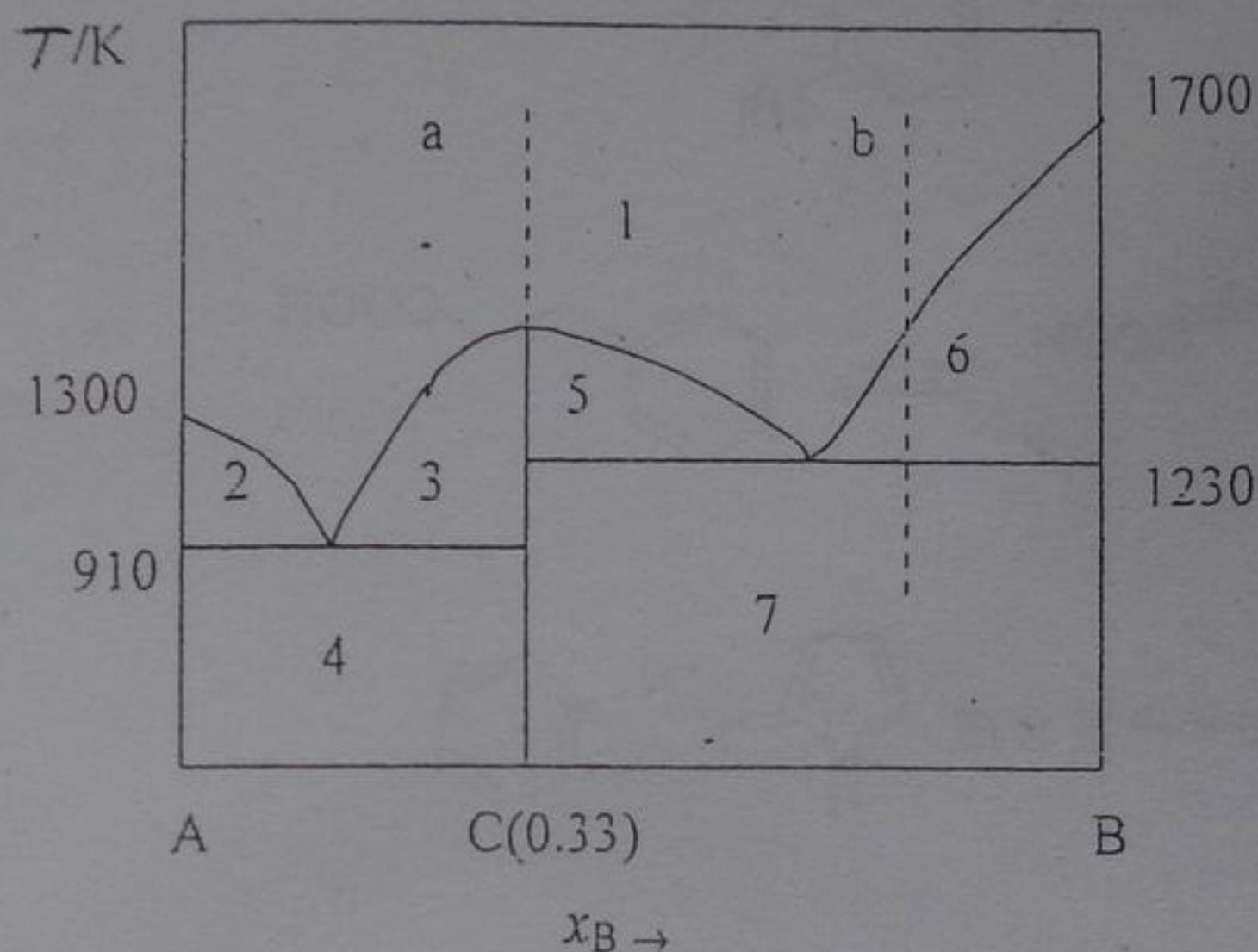
五. (10 分) 化合物 A ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3$) 发生碘仿反应得到化合物 B ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$), A 在干 HCl 中与 CH_3OH 反应生成化合物 C ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$), C 用 LiAlH_4 还原得化合物 D ($\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_3$), D 在酸性条件下生成化合物 E。IR: 化合物 1710, 1760, $2400-3400\text{cm}^{-1}$; 化合物 D 1050, 1100, 3400cm^{-1} ; 化合物 E 1070, 1120cm^{-1} 。 $^1\text{H NMR}$: 化合物 B δ 2.3 (4H, s), δ 12 (2H, s)。MS: 化合物 E M^+ 116。试写出化合物 A、B、C、D、E 的结构式。

六 (10分)

2 mol 环己烷蒸气在其沸点 353.85K 时凝结成液态环己烷, 求该过程的 ΔU 、 ΔS 和 ΔG 。已知: 环己烷的摩尔蒸发热 $\Delta_{\text{vap}}H_m = 30.14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。环己烷蒸气可视为理想气体。

七. (15 分)

A-B 二组分凝聚体系的温度-组成图如下:



- (1). 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?
- (2). 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;
- (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	7
相态							
自由度 f^*							

八. (12 分)

气相异构化反应 $A \xrightarrow{k} B$, 实验测得速率常数 k 与温度的关系式:

$$k/\text{s}^{-1} = 2 \times 10^{10} \exp\left(-\frac{30626}{T/\text{K}}\right)$$

试求反应的活化能, 指前因子及 1000K 时反应的半衰期。

九. (20 分)

甲烷氧化偶联制乙烯是综合利用天然气的很有经济价值的反应, 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	$\text{CH}_4(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
$\Delta_f G_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-50.79		-228.59	68.18	
$\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-74.85	-393.5	-241.8		-285.8
$\Delta_c H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$				-1410.97	

- (1) 求 298.2K, 乙烯 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$ 的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_4, \text{g})$ 。
- (2) 求 298.2K, 甲烷氧化偶联制乙烯反应的标准摩尔反应焓 $\Delta_r H_m^\ominus(298.2\text{K})$ 和平衡常数 K_p^\ominus 。

十. (18 分)

电池 $\text{Hg}(\text{l})|\text{HgO}(\text{s})|\text{OH}^-(a_\pm = 0.100)|\text{O}_2(p^\ominus)|\text{Pt}$ 在 298.15K 时电池电动势 $E = 0.3024\text{V}$, 已知 298.15K 时 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{HgO}, \text{s}) = -90.37 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

- (1) 写出电极反应和电池反应;
- (2) 求 298.15K 时, 电池自发放电 $2F$ 电池反应的 $\Delta_r G_m$, $\Delta_r S_m$, $\Delta_r H_m$ 及可逆电池的热效应 Q_R 。