

# 西南大学

2007年攻读硕士学位研究生入学考试试题

学科、专业：化学 研究方向：

试题名称：有机化学及物理化学试题编号：458

(答题一律做在答题纸上,并注明题目番号,否则答题无效。)

## 一、单项选择题 (每小题2分,10题,共20分)

- 下列关系式中哪个不需要理想气体的假设? ( )  
(A)  $C_p - C_v = nR$   
(B)  $(d \ln p)/dT = \Delta H/RT^2$   
(C) 对恒压过程,  $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$   
(D) 对绝热可逆过程,  $pV^\gamma = \text{常数}$ 。
- 在一个密闭绝热的房间里放置一台电冰箱,将冰箱门打开,并接通电源使其工作,过一段时间之后,室内的平均气温将如何变化? ( )  
(A) 升高 (B) 降低  
(C) 不变 (D) 不一定
- 往水中加入表面活性剂以后: ( )  
(A)  $dr/dc > 0$ , 产生正吸附 (B)  $dr/dc > 0$ , 产生负吸附  
(C)  $dr/dc < 0$ , 产生正吸附 (D)  $dr/dc < 0$ , 产生负吸附
- 273 K,  $2 \times 101.3 \text{ kPa}$  时,水的化学势比冰的化学势: ( )  
(A) 高 (B) 低  
(C) 相等 (D) 不可比较
- 恒沸混合物在气、液两相平衡共存时的自由度为: ( )  
(A) 0 (B) 1 (C) 2 (D) 3
- 在一定的温度下,一定量的  $\text{PCl}_5(\text{g})$  在一密闭容器中达到分解平衡。若往容器中充入氮气,使系统的压力增加一倍(体积不变),则  $\text{PCl}_5$  的离解度将为: ( )  
(A) 增加 (B) 减少 (C) 不变 (D) 不定

7. 在一个密闭的容器中, 有大小不同的两个水珠, 长期放置后, 会发生: ( )
- (A) 大水珠变大, 小水珠变小;  
 (B) 大水珠变大, 小水珠变大;  
 (C) 大水珠变小, 小水珠变大;  
 (D) 大水珠, 小水珠均变小。
8. 电解  $\text{CuSO}_4$  水溶液时, 当通过的电量为  $2F$  时, 在阴极上析出  $\text{Cu}$  的量为: ( )
- (A)  $0.5 \text{ mol}$  (B)  $1 \text{ mol}$  (C)  $1.5 \text{ mol}$  (D)  $2 \text{ mol}$
9. 欲求  $\text{AgCl}$  的活度积, 则应设计的电池为: ( )
- (A)  $\text{Pb}, \text{Cl}_2(p) | \text{HCl}(a_1) || \text{AgNO}_3(a_2) | \text{Ag}$   
 (B)  $\text{Ag}, \text{AgCl}(s) | \text{HCl}(a) | \text{Cl}_2(p), \text{Pt}$   
 (C)  $\text{Ag}, \text{AgCl}(s) | \text{HCl}(a_1) || \text{AgNO}_3(a_2) | \text{Ag}$   
 (D)  $\text{Ag}, \text{AgNO}_3(a_1) || \text{HCl}(a_2) | \text{AgCl}(s), \text{Ag}$
10. 某反应进行时, 反应物浓度与时间成线性关系, 则此反应的半衰期与反应物初始浓度:
- ( )
- (A) 成正比 (B) 成反比  
 (C) 平方成反比 (D) 无关

二、填空题 ( 每小题 2 分, 10 题, 共 20 分 )

1. 在恒熵恒容不做非体积功的封闭体系里, 当热力学函数  $U$  到达最\_\_\_\_\_值的状态就是平衡状态。
2. 在一绝热刚性容器中进行某一化学反应, 该体系的内能变化为\_\_\_\_\_。
3. 二元合金处于低共熔温度时, 体系的自由度  $f =$ \_\_\_\_\_。
4.  $^{60}\text{Co}$  广泛用于癌症治疗, 其半衰期为  $5.26 \text{ a}$  (年), 则其蜕变速率常数为: \_\_\_\_\_。
5. 理想液体混合物的混合焓  $\Delta_{\text{mix}}H_{\text{m}} =$ \_\_\_\_\_。
6. 二元金属相图一般用\_\_\_\_\_法测定。
7. 一维平动配分函数  $Q_t$  与温度的关系是\_\_\_\_\_。
8. 在温度为  $1000 \text{ K}$  时的理想气体反应:  $2\text{SO}_3(\text{g}) = 2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$  的平衡常数  $K_p = 29.0 \text{ kPa}$ , 则该反应的  $\Delta_r G_{\text{m}}^{\ominus} =$ \_\_\_\_\_。
9. 如果规定标准氢电极的电势为  $1 \text{ V}$ , 则  $E^{\ominus}$  值将\_\_\_\_\_。
10. 同样浓度的  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{LaCl}_3$ ,  $\text{CuSO}_4$  四种不同的电解质溶液, 其中离子平均活度系数  $\gamma_{\pm}$  最大的是\_\_\_\_\_溶液。

三、问答题 ( 每小题 5 分, 7 题 共 35 分 )

1. 试判断下面所列举的公式对所指定的过程能否应用?

(1) 1 摩尔理想气体向真空膨胀, 其体积  $V_1$  变至  $V_2$ ;  $\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1}$ .

(2)  $-10^\circ\text{C}$ 、 $p^\ominus$  下的等温结冰:  $\Delta U = T\Delta S - P\Delta V$

2. 试证明在一定压力下的熔点及沸点具有一定值。

3. 因焓是温度和压力的函数,  $H = f(T, P)$ ,

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP.$$

在正常相变时, 由于  $dT = 0$ ,  $dP = 0$ , 故此相变过程的  $dH = 0$ , 对否? 为什么?

4. 在  $298\text{K}$ 、 $p^\ominus$  压力时, 用电解沉积法分离  $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  混合溶液, 已知  $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$  的浓度均为  $0.10\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  (设活度系数均为 1),  $\text{H}_2(\text{g})$  在  $\text{Cd}(\text{s})$  和  $\text{Zn}(\text{s})$  上的超电势分别为  $0.48$  和  $0.70\text{V}$ , 设电解液的 pH 保持为  $7.0$ 。试问: 阴极上首先析出何种金属?

5. 设将 100 个细菌放入  $1\text{dm}^3$  烧杯中, 瓶中有适宜的细菌生长的介质, 温度为  $40^\circ\text{C}$ , 得到下列结果, 求:

时间 t/min	0	30	60	90	120
细菌数目/个	100	200	400	800	1600

此动力学过程的级数为一级反应, 经过多少时间可得到  $10^6$  个细菌?

6. 已知  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$ , 证明理想气体的热力学能只是温度的函数。

7. 判断以下各过程中  $Q, W, \Delta U, \Delta H$  是否为零? 若不为零, 能否判断是大于零还是小于零?

(1) 理想气体恒温可逆膨胀

(2) 理想气体绝热、反抗恒外压膨胀

四. 推断题 (16 分)。

D-核糖(A)的立体结构测定可按如下步骤进行:

(1) 链的递降(a: $\text{NH}_2\text{OH}$ ; b: $\text{Ac}_2\text{O}$ ; c: $\text{OH}$ )生成 D-赤藓糖(B).

(2) 用  $\text{HNO}_3$  氧化 D-赤藓糖生成内消旋酒石酸.

(3) 链的递升(a: $\text{HCN}$ ; b: $\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$ ; c: $\text{Na-Hg}$ ,  $\text{pH}=5$ )生成两个己糖(C)和(D).

(4) 用  $\text{HNO}_3$  氧化两个己糖, 一个产物有光学活性(E), 另一个产物无光学活性(F).

(5) D-核糖用  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{HCl}$  处理, 得到分子式为  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5$  的两个异构体(G)和(H), 这两个异构体都能与一分子的  $\text{HIO}_4$  作用, 但无甲醛和甲酸生成.

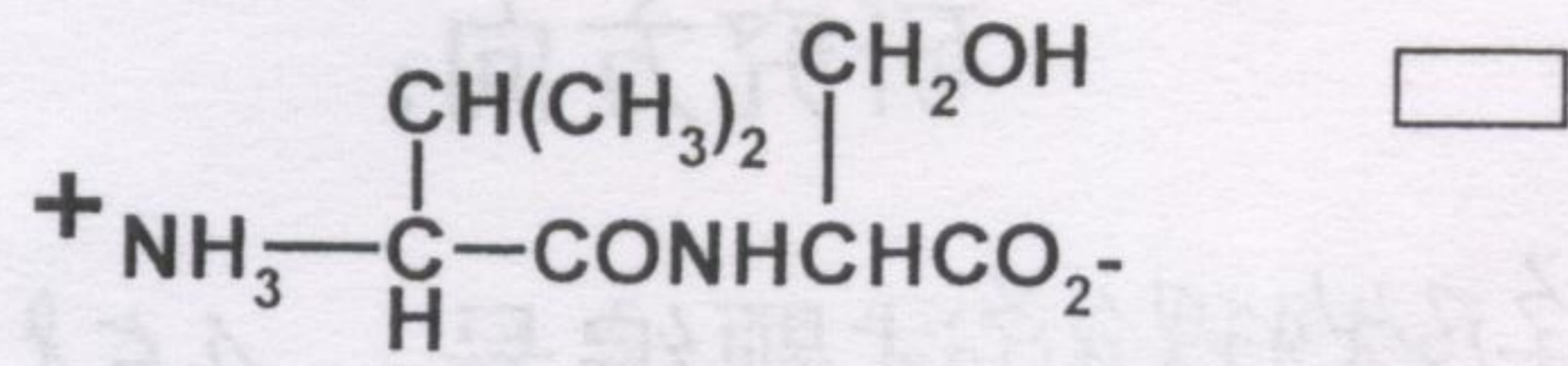
问题:

(1) 试推断上述有关物质 (A) - (H) 的结构. (8 分)

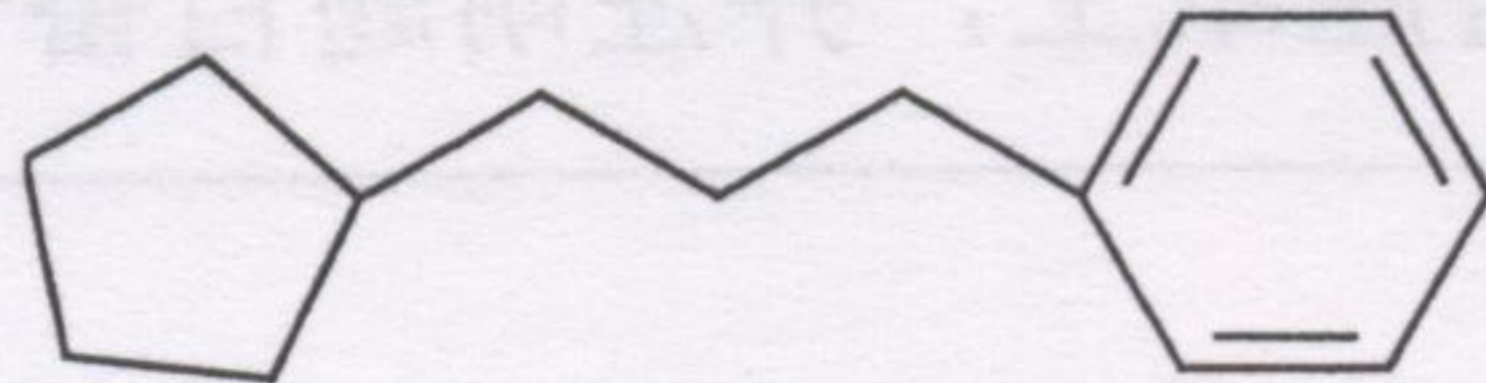
(2) 写出有关化学反应方程式. (8 分)

五. 合成题 (24 分, 每题 8 分).

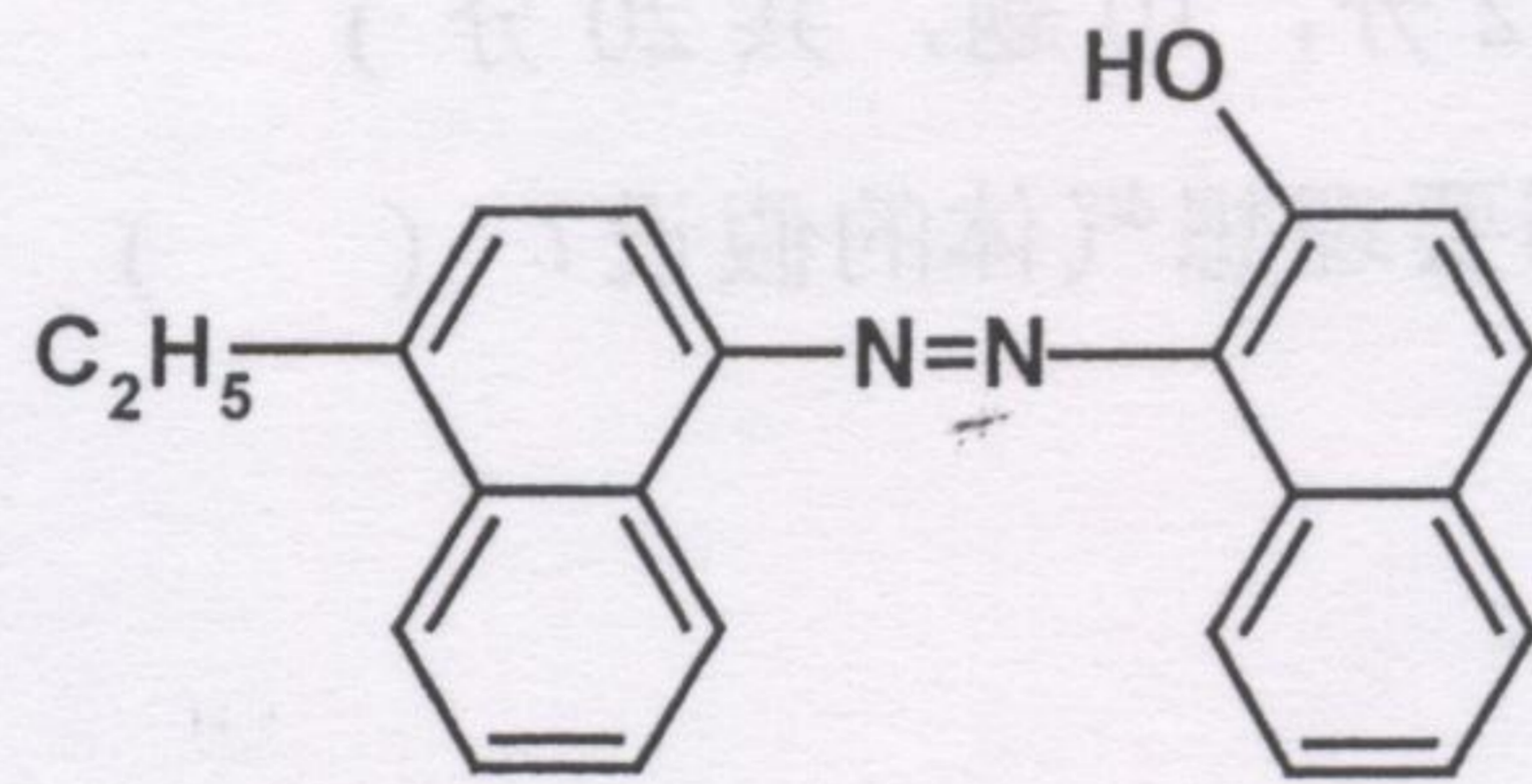
(1) 以相应的氨基酸为起始物合成下面结构的二肽.



(2) 以乙酰乙酸乙酯、苯甲醛和 1, 4-二溴丁烷为有机原料, 无机原料任选, 设计合成:

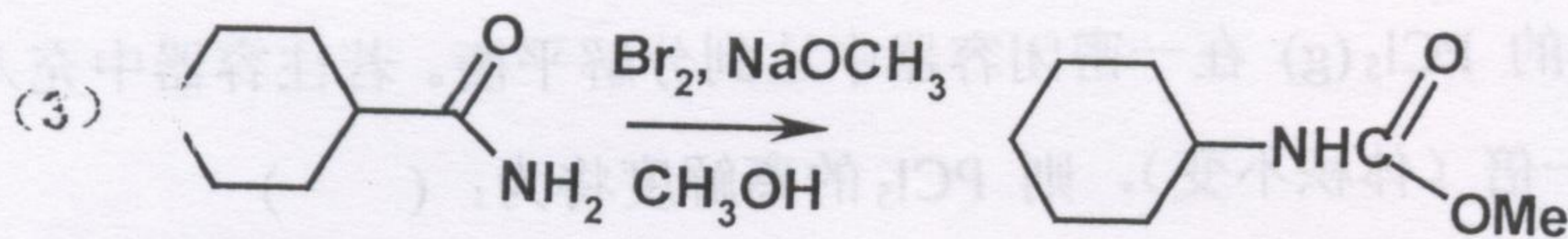
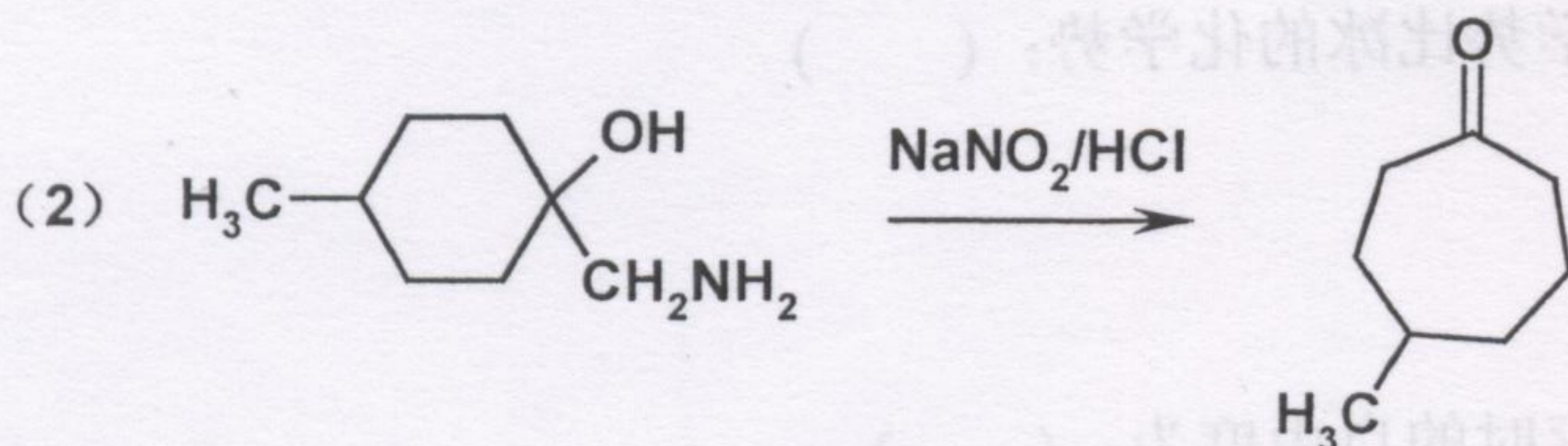
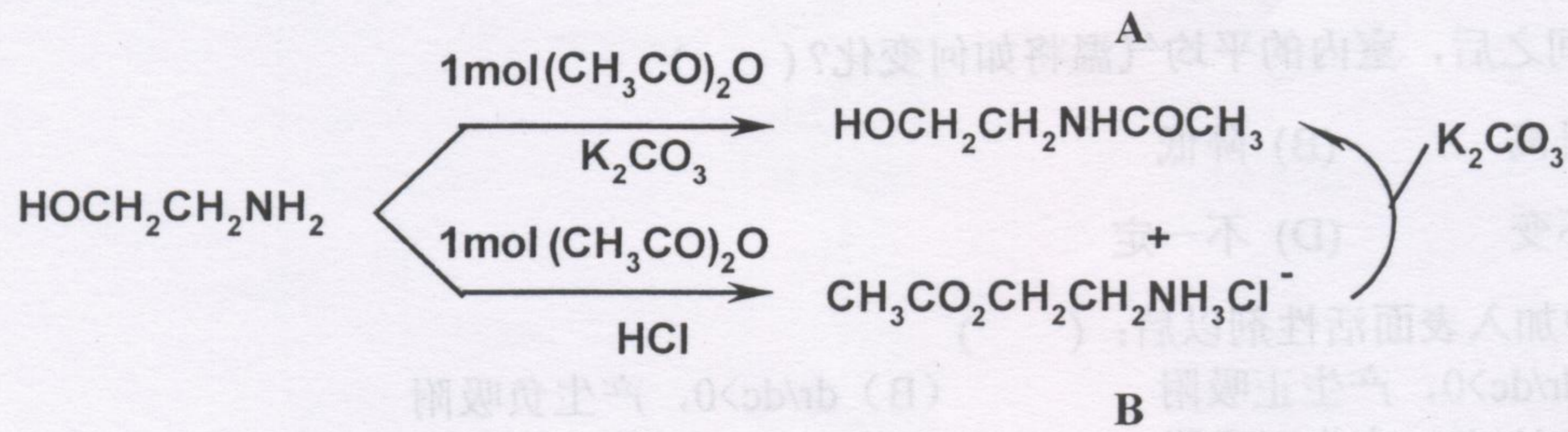


(3) 由萘和乙酰氯合成:



六. 写出下列反应机理 (24 分, 每题 8 分).

(1) 解释下列实验事实, 并写出产物 B 转化为 A 的机理. (8 分)



七. 阐述题 (11 分)。

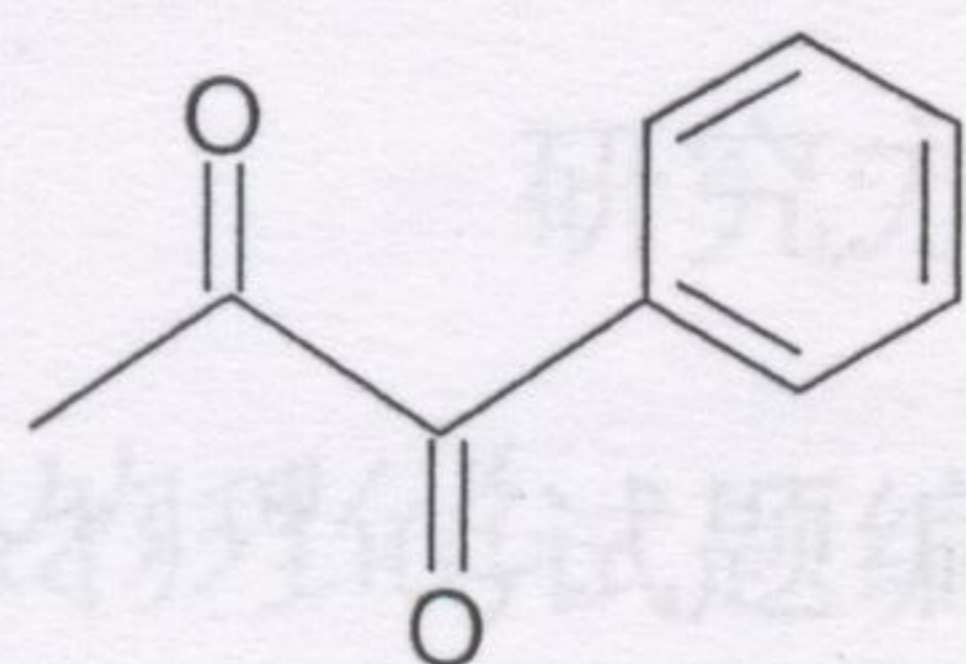


图 1

图 1 所示结构分子在图 2 分子结构与过渡金属 Pd 形成的配合物的催化下加氢，得到了如图 3 所示的八个立体异构体。

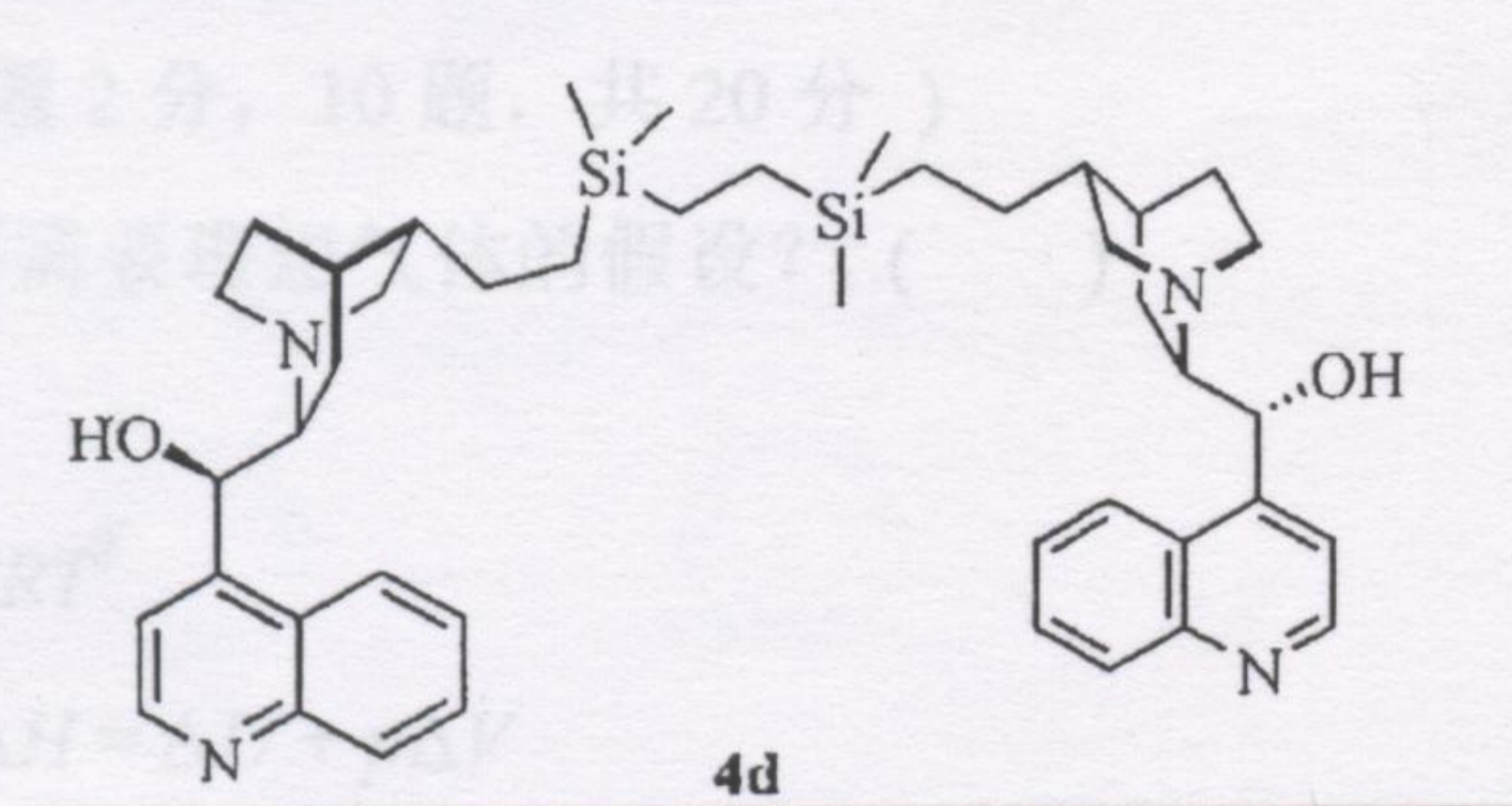


图 2

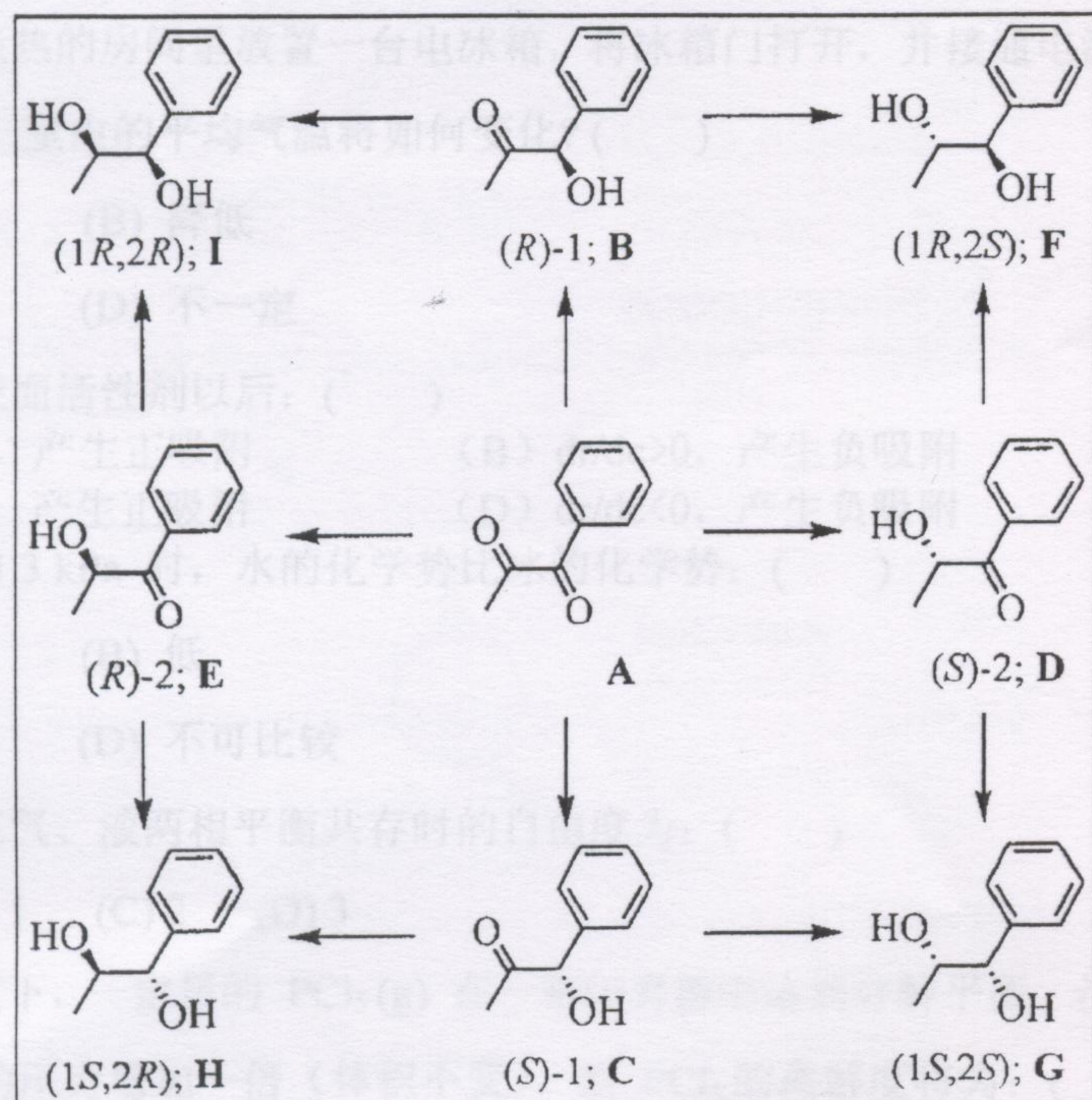


图 3

请阐述你怎样分离并鉴别它们的结构。