

西南大学

2009年攻读 **博 硕** 士学位研究生入学考试试题

学科、专业：**无机化学 分析化学** 研究方向：
有机化学 物理化学

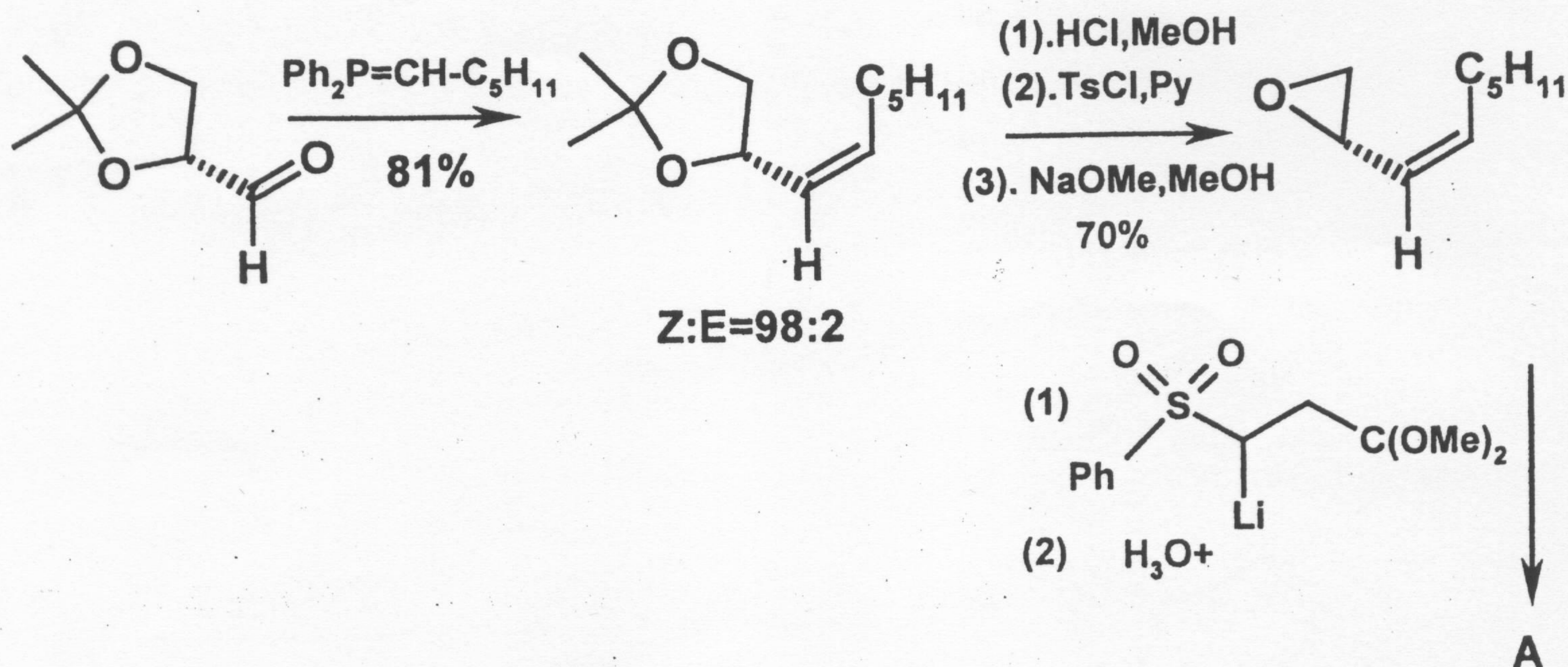
试题名称：**有机化学及物理化学** 试题编号：**846**

(答题一律做在答题纸上，并注明题目番号，否则答题无效)

有机化学部分

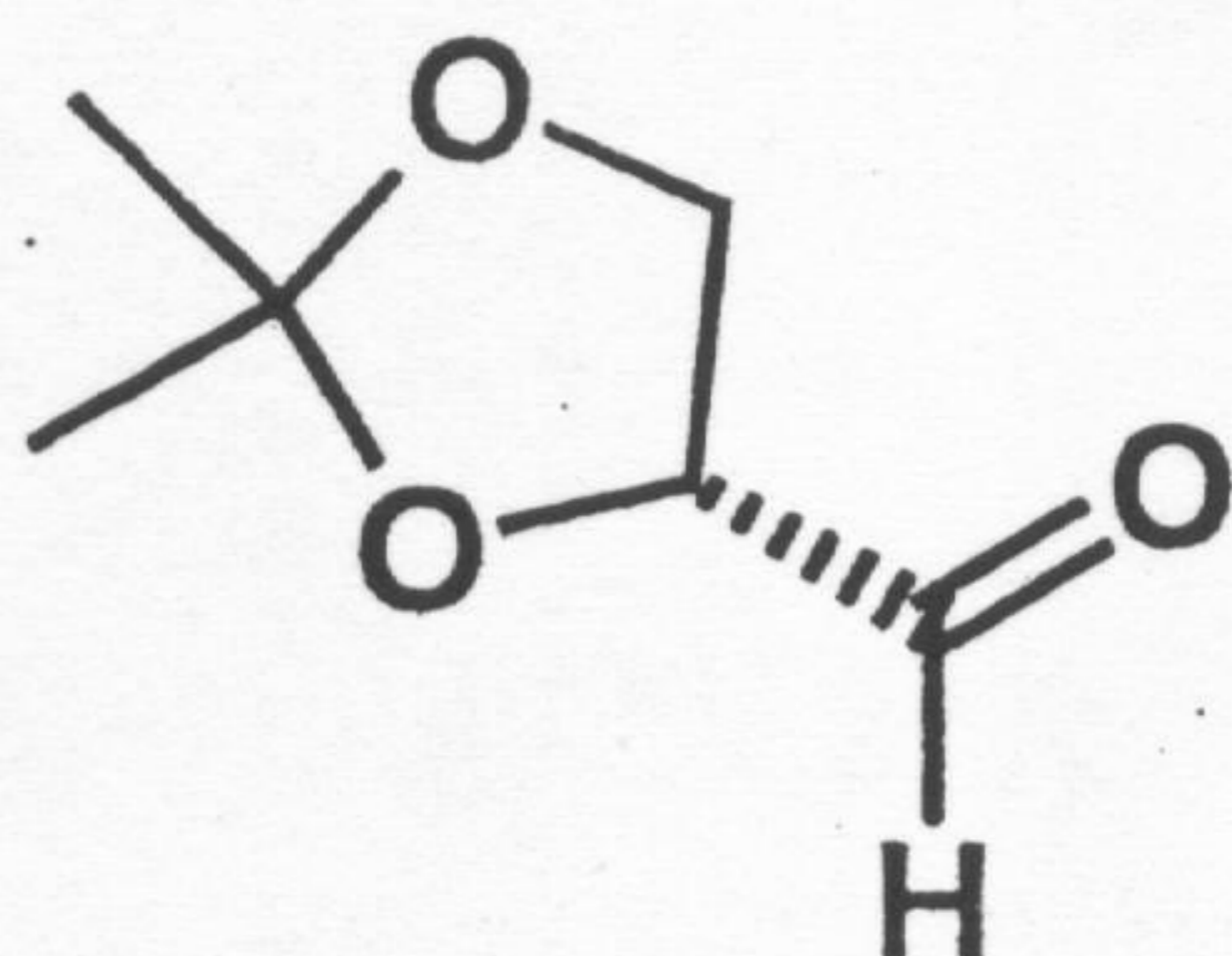
一. 1988年, Carretero 在《Tetrahedron Lett.》杂志上发表了手性环内酯(-)-Argentilatone 的合成路线, 部分摘录如下:

Carretero, J. J.; Ghosez, L. Tetrahedron Lett. 1988, 29, 2059



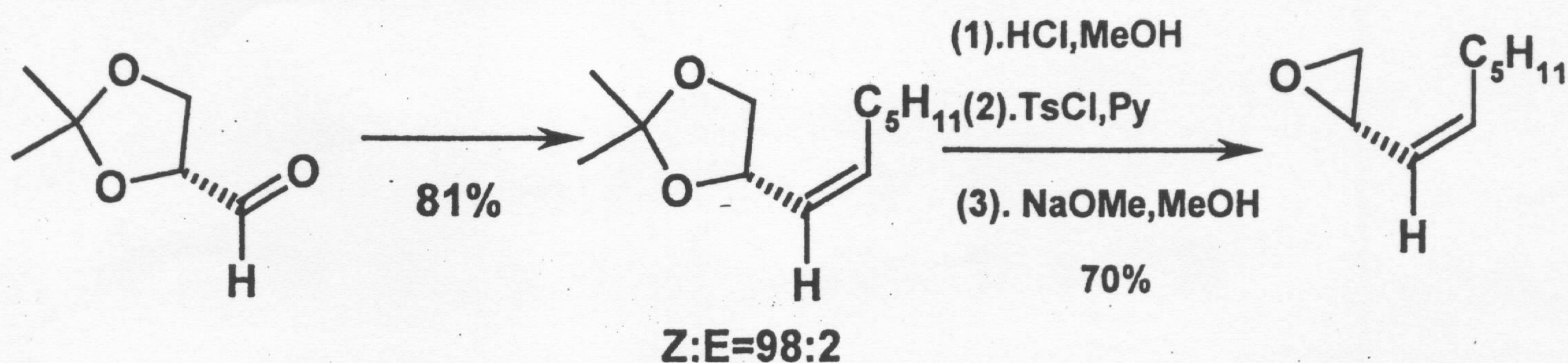
(1) 选取合适的原料, 写出合成 Wittig 试剂 $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}^--\text{C}_5\text{H}_{11}$ 的合成方案 (4分)。

(2) 起始原料:



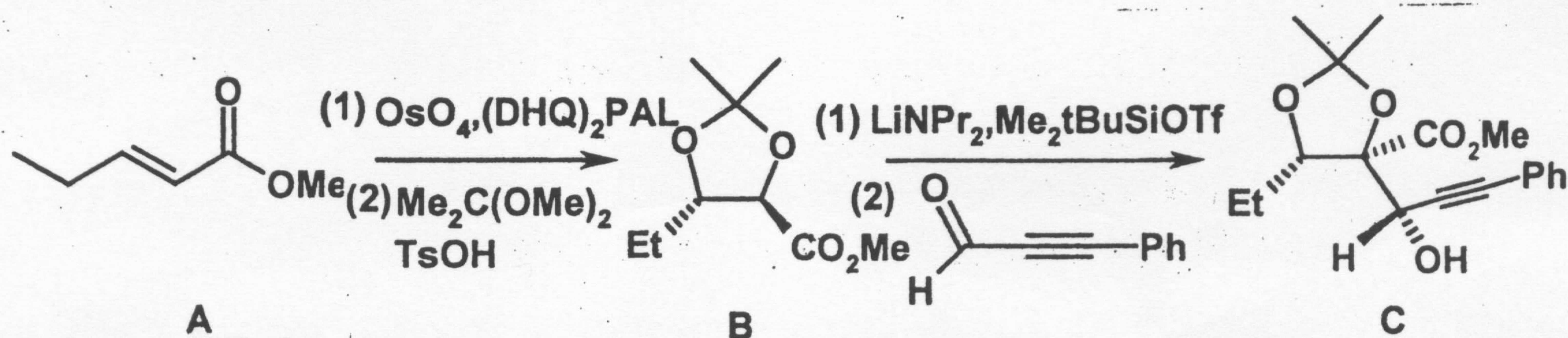
有无旋光活性, 为什么? 并请给出该物质中不对称碳原子的 R/S 构型。(4分)

(3) 请写出下列转化反应中每步反应的中间产物? (6分)



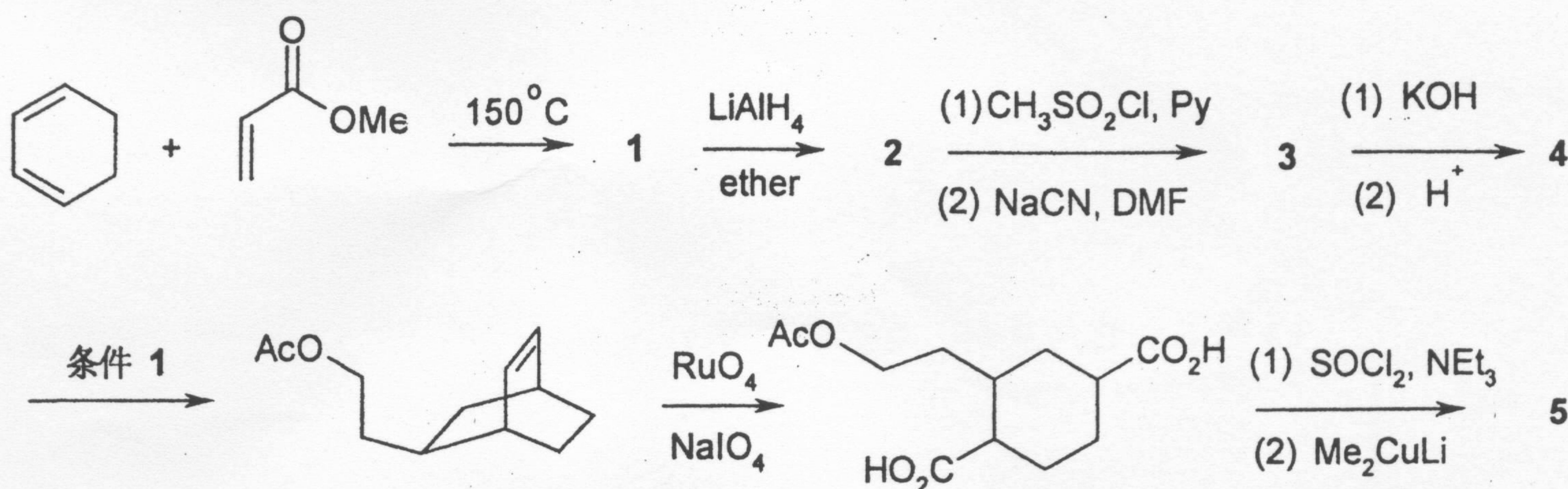
(4) 推测化合物 A 的结构。(4分)

二. 根据如下合成路线, 回答下列问题。



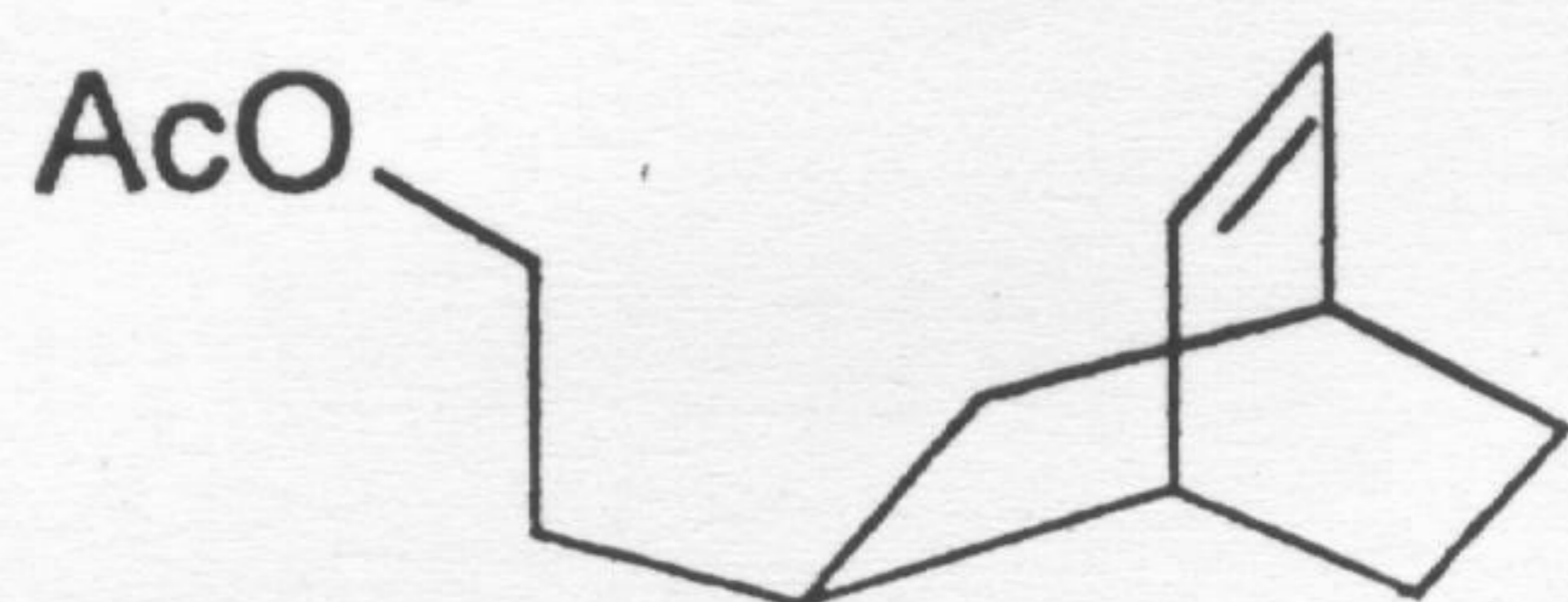
1. 根据 IUPAC 化合物命名原则, 给出化合物 A 的名称。(3分)
2. 在该合成反应路线中, OsO_4 氧化 $\text{C}=\text{C}$ 双键的立体化学为顺式化合物, 该反应除生成化合物 B 外, 最有可能的立体异构体是什么? (写出其结构), 并指出它与 B 的关系 (对映异构或非对映异构)。(5分)
3. 在从化合物 B 转化为化合物 C 的反应过程中, 用到 LiNPr_2 (Pr =异丙基)。请问 LiNPr_2 (Pr =异丙基) 的作用是什么? (3分)
4. 写出化合物 C 中主要官能团的名称。(2分)

三. 完成下列反应 (18分):



(1) 写出化合物 1-5 的结构 (10分)

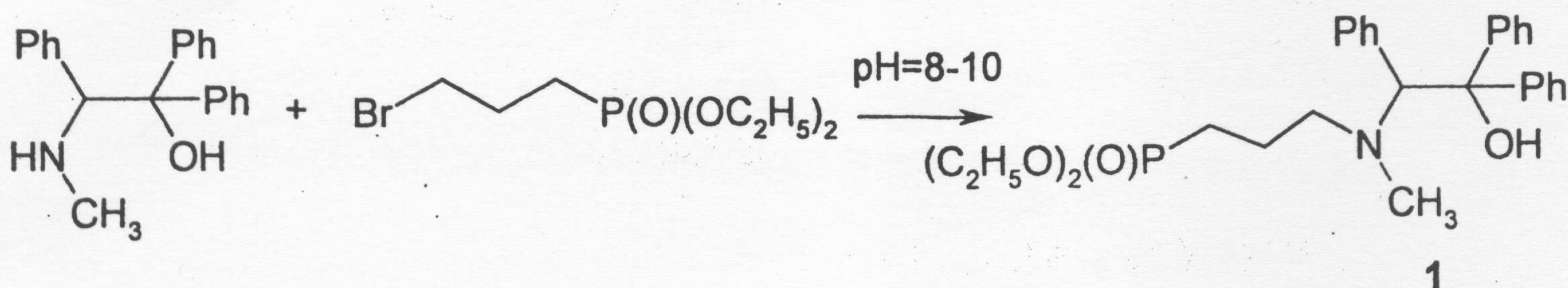
(2) 写出化合物 4 转化为



的条件 (4 分)。

(3) 写出化合物 1 可能的立体异构体 (4 分)。

四. 有一位同学设计如下反应合成目标产物 1:



(1) 该反应必须要控制反应体系的 pH=8-10 范围, 过高或过低对反应有什么影响? (4 分)

(2) 该同学在合成目标化合物 1 时遇到了不小的麻烦, 当他将反应物的投料比 (物质的量) 控制在 1: 1 时却没有得到目标化合物 1; 当将反应物的投料比 (物质的量) 控制在 5: 1 时, 并采取其它手段才能得到目标化合物 1。

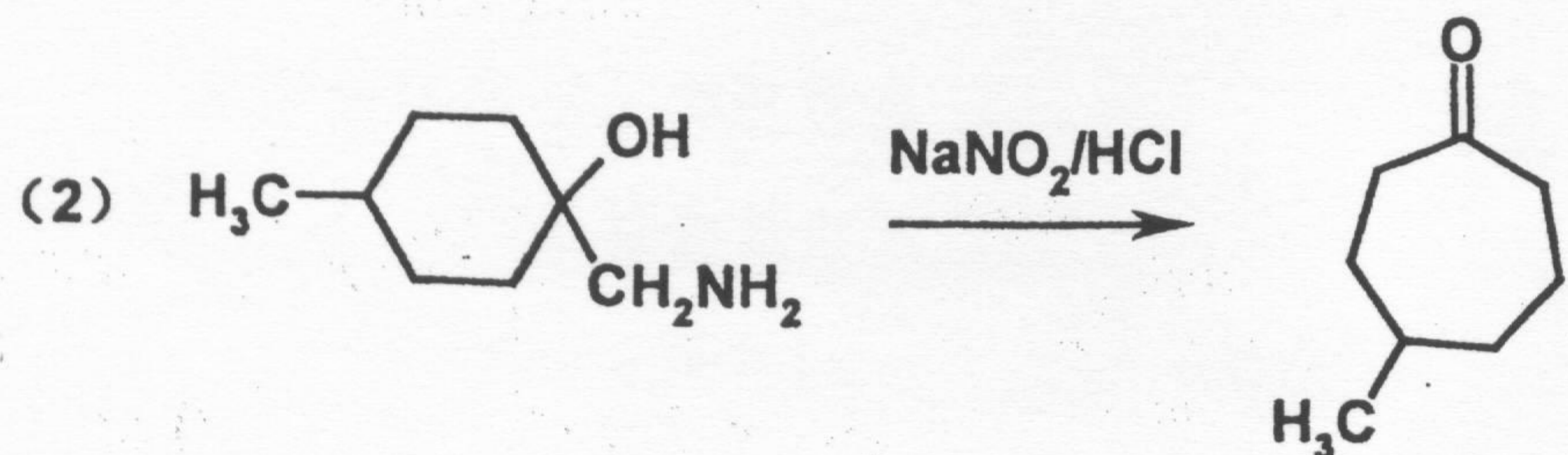
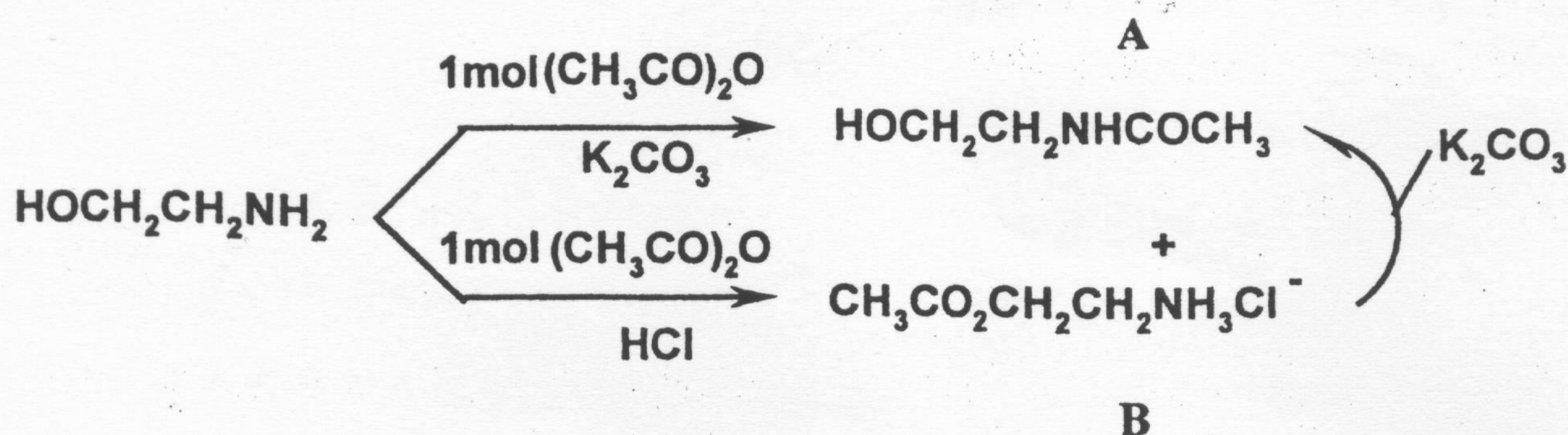
① 请推测将反应物的投料比 (物质的量) 控制在 1: 1 时, 得到的可能产物是什么? (2 分)

② 当将反应物的投料比 (物质的量) 控制在 5: 1 时, 得到目标化合物 1。请指出谁过量最合适? (2 分) 为什么? (2 分)

③ 请为这位同学出主意, 他可采用哪些其它手段更有利于目标产物的合成? (2 分)

五. 写出下列反应机理 (14 分, 每题 7 分)。

(1) 解释下列实验事实, 并写出产物 B 转化为 A 的机理。



物理化学部分

一. 判断题 (10分)

凡认为正确的请在填上√号, 错误的填上×号

1. 由同一始态出发, 系统经历一个绝热不可逆过程所能达到的终态与经历一个绝热可逆过程所能达到的终态是不相同的。
2. 对气态物质, 其 $C_p - C_v = nR$ 。
3. 在一个给定的系统中, 物种数可以因分析问题的角度的不同而不同, 但独立组分数是一个确定的数。
4. 原电池的正极即为阳极, 负极即为阴极。
5. 盐桥的作用是导通电流和减小液界电势。
6. 一级反应肯定是单分子反应。
7. 理想气体反应, 定温定容条件下添加惰性组分时, 平衡将向左移动。
8. 催化剂只能加速反应平衡的到达, 但不能改变反应的平衡状态。
9. 同号离子对溶胶的聚沉起主要作用。
10. 依据相律, 恒沸混合物的沸点不随外压的改变而改变。

二. 选择题 (30分)

1. 理想气体经节流膨胀过程 ()。
A. $\Delta U = 0, \Delta H = 0, \Delta T = 0$ B. $\Delta U > 0, \Delta H = 0, \Delta T < 0$
C. $\Delta U = 0, \Delta H > 0, \Delta T < 0$ D. $\Delta U = 0, \Delta H = 0, \Delta T > 0$
2. PCl_5 的分解反应为 $\text{PCl}_5(\text{g}) = \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ 。已知 PCl_5 的解离度在 473 K 时为 48.5%, 而在 573 K 时为 97%, 则可判断 ()。
A. 反应的平衡常数为 2 B. 在两温度下平衡常数相等
C. 反应是放热的 D. 反应是吸热的

3. 任何一个化学反应, 影响标准平衡常数数值的因素是 ()。
- A. 反应物的浓度 B. 催化剂 C. 反应产物浓度 D. 温度
4. 正离子的迁移数与负离子的迁移数之和 ()。
- A. 大于1 B. 等于1 C. 小于1
5. 浓度为 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ A_2B 电解质溶液的离子强度为 ()。
- A. $0.9 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ B. $0.3 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ C. $0.6 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ D. $1.8 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$
6. 温度 T 时电池反应 $\text{A} + \text{B} = \text{C} + \text{D}$ 所对应的电池的标准电动势为 E_1^\ominus , 则反应 $2\text{C} + 2\text{D} = 2\text{A} + 2\text{B}$ 所对应的电池的标准电动势为 E_2^\ominus 是 ()。
- A. $E_2^\ominus = E_1^\ominus$ B. $E_2^\ominus = -E_1^\ominus$ C. $E_2^\ominus = 2E_1^\ominus$ D. $E_2^\ominus = -2E_1^\ominus$
7. 反应 $\text{A} \rightarrow \text{B}$, 当实验测得其反应物 A 的浓度 c_{A} 与时间 t 成线性关系时, 该反应为 ()。
- A. 一级反应 B. 二级反应 C. 分数级反应 D. 零级反应
8. 丁达尔现象是光照射到溶胶粒子上发生的 () 现象。
- A. 反射 B. 折射 C. 散射 D. 透射
9. 组分 B 从 α 相扩散入 β 相中, 则以下说法正确的是 ()。
- A. 总是从浓度高的相扩散入浓度低的相 B. 平衡时两相浓度相等
C. 总是从浓度低的相扩散入浓度高的相 D. 总是从高化学势移向低化学势
10. 斜方硫的燃烧热等于 ()。
- A. $\text{SO}_2(\text{g})$ 的生成热 B. $\text{SO}_3(\text{g})$ 的生成热
C. 单斜硫的燃烧热 D. 零
11. 某电池电池反应可写成:
- (a) $\text{H}_2(\text{g}) = 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
(b) $2 \text{H}_2(\text{g}) = \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- 用 E_{a} 、 E_{b} 表示反应的电动势, K_{a} 、 K_{b} 表示相应反应的平衡常数, 则有 ()。
- A. $E_{\text{a}} = E_{\text{b}}$, $K_{\text{a}} = K_{\text{b}}$ B. $E_{\text{a}} \neq E_{\text{b}}$, $K_{\text{a}} = K_{\text{b}}$
C. $E_{\text{a}} = E_{\text{b}}$, $K_{\text{a}} \neq K_{\text{b}}$ D. $E_{\text{a}} \neq E_{\text{b}}$, $K_{\text{a}} \neq K_{\text{b}}$
12. 破坏臭氧的反应机理为 $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$; $\text{NO}_2 + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$, 在该机理中, NO 是 ()。
- A. 总反应的产物 B. 催化剂 C. 总反应的反应物 D. 上述都不是
13. 某反应的速度常数为 0.099 min^{-1} , 反应物的初始浓度为 0.2 mol/L , 则反应的半衰期为 ()。
- A. 7 min B. 1.01 min C. 4.04 min D. 50.5 min

14. 下列化合物中, 哪个的无限稀释摩尔电导率不可以用 Λ_m 对 \sqrt{c} 作图外推至 $c=0$ 而获得 ()。

- A. NaCl B. CH₃COOH C. CH₃COONa D. HCl

15. 二级反应的半衰期 ()。

- A. 与反应物的起始浓度无关 B. 与反应物的起始浓度成正比
C. 与反应物的起始浓度成反比 D. 无法知道

三. 计算题 (35分)

1. (11分) 从下列两个电池, 求胃液的 pH 值。298K 时,
$$\text{H}_2 | \text{胃液} || \text{KCl} (0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{Hg} \quad E = 0.420 \text{ V}$$
$$\text{H}_2 | \text{H}^+ (a = 1) || \text{KCl} (0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{Hg} \quad E = 0.3338 \text{ V}$$
2. (12分) 有 2 mol 理想气体, 从 $V_1 = 15.0 \text{ dm}^3$ 到 $V_2 = 40.0 \text{ dm}^3$, 经下列三种不同过程, 分别求出其相应过程中所做的功, 并判断何者为可逆过程?
(1) 在 298K 时等温可逆膨胀;
(2) 在 298 K 时, 保持外压为 100 kPa, 做等外压膨胀;
(3) 始终保持气体的压力和外压不变, 将气体从 $T_1 = 298\text{K}$ 加热到 T_2 , 使体积膨胀到 V_2 。
3. (12分) 某些农药的水解反应是一级反应, 而水解速率是考查其杀虫效果的重要指标。表示农药水解速率的方法通常用水解速率系数或半衰期。
(1) 敌敌畏在酸性介质中 20°C 的半衰期为 61.5 d, 试求它 20°C 时在酸性介质中的速率系数。
(2) 敌敌畏在酸性介质中 70°C 的速率系数为 0.173 h^{-1} , 试求敌敌畏水解反应的活化能。