

西南大学

2011 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：化学学科各方向

试题名称：有机化学与物理化学

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）

一、选择题（共 10 题，每题 3 分）

1、下列说法正确的是：（ ）

- A 系统的焓变化等于系统在恒压过程中吸收的热量
- B 理想气体恒温自由膨胀过程 $\Delta U = 0$ ， $W = 0$ ， $\Delta H \neq 0$
- C 状态函数改变后，状态一定改变
- D 恒温过程不一定是可逆过程

2、电池短路时，（ ）

- A 电池的电动势趋于零
- B 电池所做的功要小于可逆电池时的功
- C 这时反应的热效应 $Q_p = \Delta_r H_m$
- D 瞬间可作极大电功

3、一定量的理想气体在恒容条件下，当温度升高时内能将：（ ）

- A 不变
- B 增加
- C 降低
- D 无法确定

4、1mol 理想气体经历可逆绝热过程，对于功的计算，下列哪个公式是错的：（ ）

A $R(T_1 - T_2)/(\gamma - 1)$

B $C_p(T_1 - T_2)$

C $C_v(T_1 - T_2)$

D $(P_1V_1 - P_2V_2)/(\gamma - 1)$

5、室温下某同学做了如下实验： $\text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4(\text{s}) = 2\text{NH}_3(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 。若在 300K 时，给该体系中加入一定量的 $\text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4(\text{s})$ 固体，使之部分分解并达平衡，则该体系的自由度数 f 为：（ ）

A 0

B 1

C 2

D 3

6、如果忽略 CO 和 N_2 的振动运动对熵的贡献差别，CO 和 N_2 的摩尔熵的大小关系为：（ ）

A 前者比后者的大

B 前者比后者的小

C 两者一样大

D 无法确定

7、对于下列说法，正确的有哪些？（ ）

(1) 反应 $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ ，因为反应前后气体分子数相等，所以无论压力如何变化，对平衡均无影响；(2) 用对消法测可逆电池的电动势是一个可逆过程；(3) 在 100℃ 和 25℃ 之间工作的热机，其最大效率为 20%；(4) 等

温等容可逆过程的熵变可用下式计算： $\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{v,m}}{T}$ ；(5) 平衡常数值改变了，

平衡一定会移动，反之亦然。

A (1)、(2)、(4)

B (2)、(3)、(4)

C (3)、(4)、(5)

D (2)、(3)、(5)

8、2molCO₂ 分子的转动能为：()

A (1/2)RT

B RT

C (3/2)RT

D 2RT

9、两个活化能相同的反应，如果 $E_1 > E_2$ ，且都在相同的温度区间内升温，则：

()

A $\frac{d \ln k_2}{dT} > \frac{d \ln k_1}{dT}$

B $\frac{d \ln k_2}{dT} < \frac{d \ln k_1}{dT}$

C $\frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{d \ln k_1}{dT}$

D $\frac{dk_2}{dT} > \frac{dk_1}{dT}$

10、某温度时，反应 $A(g) \rightarrow 2B(g) + C(g)$ 在恒温恒容下进行。设反应开始时各物质的浓度分别为 a, b, c ，气体的总压力 p_0 ，经时间 t 及当 A 完全分解时的总压力分别为 p_t 和 p_∞ ，则该反应的速率常数为：()

A $k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - p_t}$

B $k = \frac{1}{t} \ln \frac{p_\infty}{p_\infty - p_t}$

C $k = \frac{1}{t} \ln \frac{p_\infty - p_0}{p_\infty - p_t}$

D $k = \frac{1}{t} \ln \frac{a - b}{p_\infty - p_t}$

二、证明题（共 1 题，6 分）

证明： $C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$

三、计算题（共 4 题，39 分）

1、大气的温度与压力均随高度的增加而降低。压力 p 随高度 h 的变化率可表示为： $\frac{dp}{dh} = -\rho g$ 。式中 ρ 为空气的密度； g 为重力加速度。如果大气的温度随压力的

的变化按绝热可逆过程处理，试求出大气温度 T 随高度 h 的变化率 $\frac{dT}{dh}$ 的数值。

假设空气为双原子分子的理想气体，其 $C_{v,m} = \frac{5}{2}R$ ， $M=29$ ， $g=9.81\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$ 。（12 分）

2、今有 A、B 二组分固-液平衡相图如下图所示：

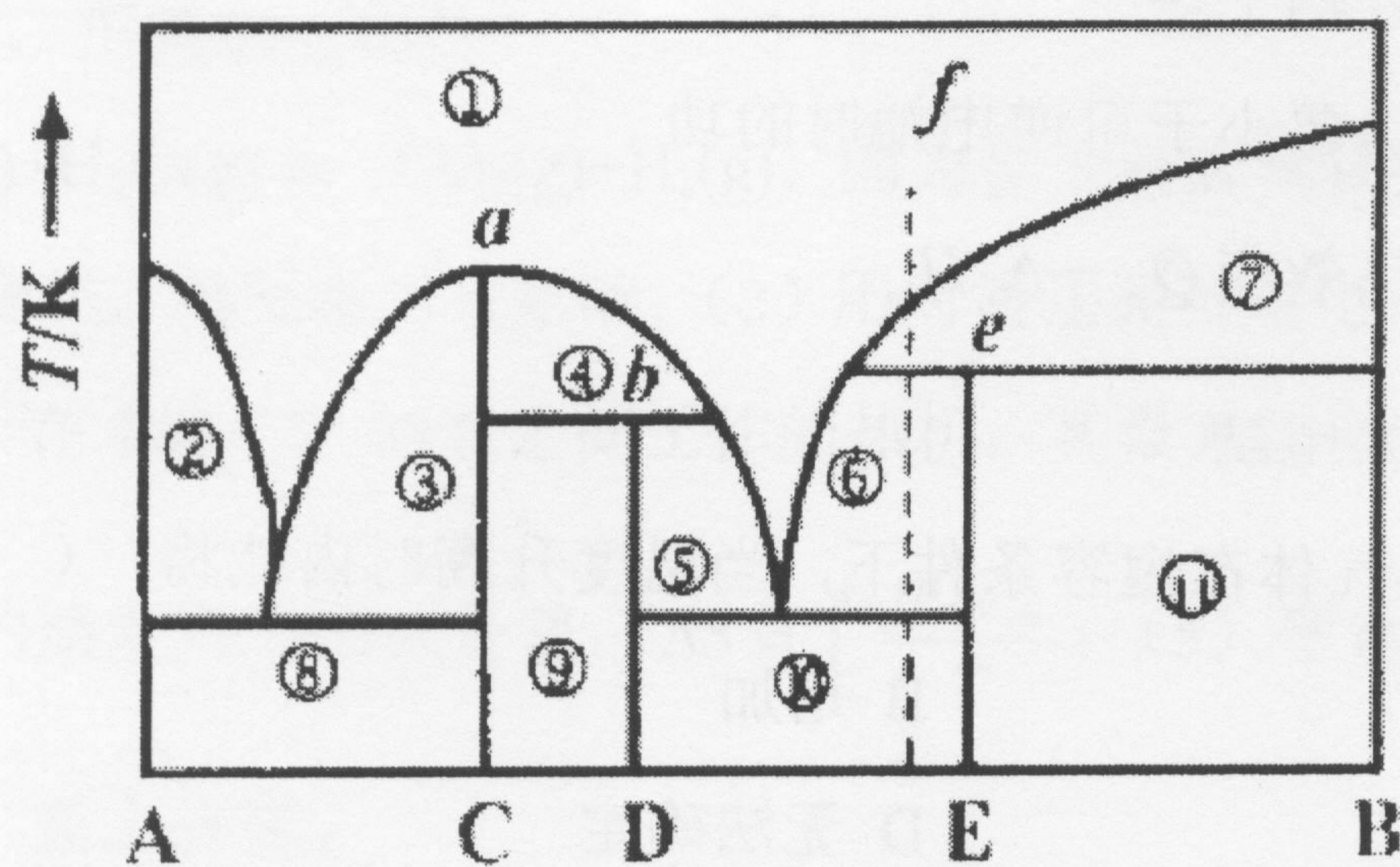


图 二组分固-液平衡相图

试回答下列问题（10 分）：

(1) 指出图中生成了哪些稳定化合物和不稳定化合物。(2 分)

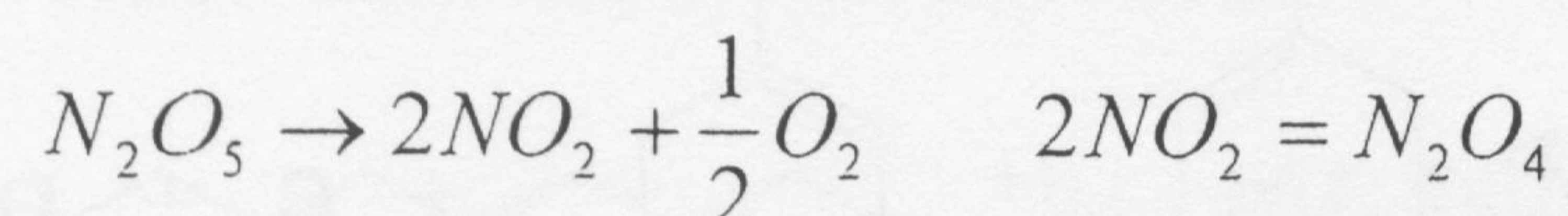
(2) 标出图中①~⑩相区的相态, 并绘制组成为 f 的溶液冷却时的步冷曲线。

(6 分)

(3) 欲通过液相冷却得到纯 D, 则需控制液相组成 x_B 和温度 t 有何限制?

(2 分)

3、 N_2O_5 在惰性溶剂中 (CCl_4) 的分解为一级反应:



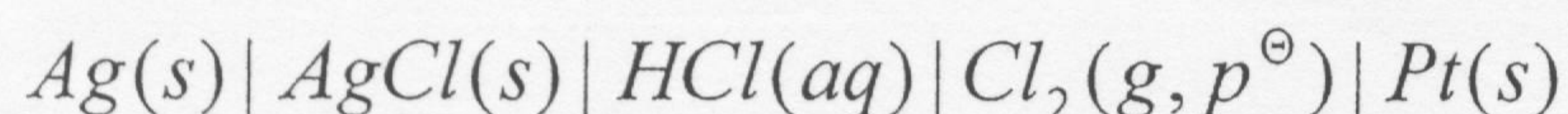
分解产物 NO_2 和 N_2O_4 都能溶于 CCl_4 中, 而 O_2 则不溶。实验在恒温恒压下进行,

温度为 $46^\circ C$ 。当 O_2 的体积为 $10.75 cm^3$ 时, 计时开始 ($t=0$), 当 $t=2400s$ 时, 测

得 O_2 的体积为 $29.65 cm^3$, 反应完后 ($t=\infty$), 测得 O_2 的体积为 $45.50 cm^3$, 试求

反应的平衡常数 k 及半衰期 $t_{1/2}$ 。(6 分)

4、298K 时, 下述电池:



的电动势为 $1.1362V$, 电动势的温度系数 $(\partial E / \partial T)_p = -5.95 \times 10^{-4} V \cdot K^{-1}$ 。试完成下

列问题: (11 分)

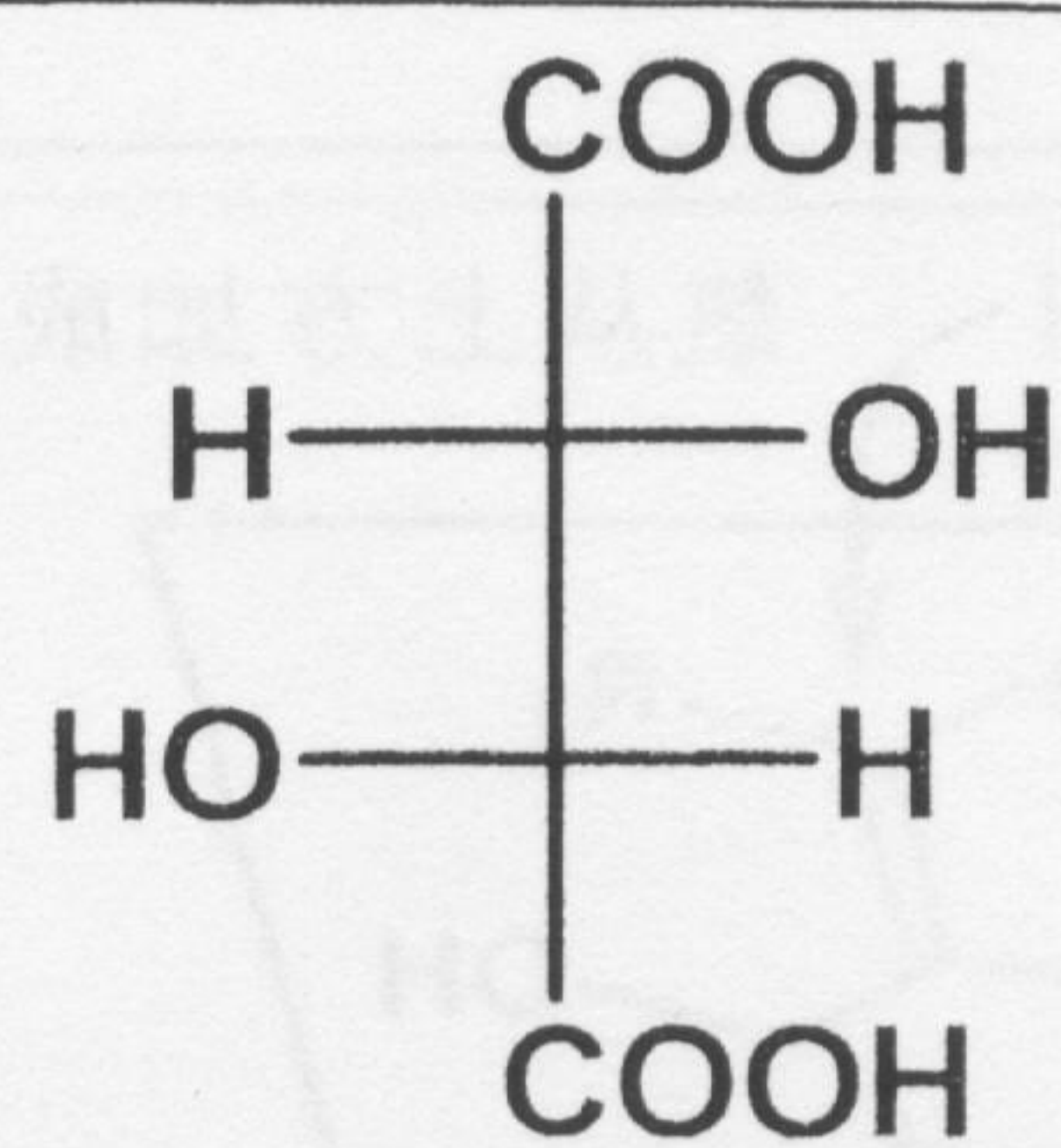
(1) 写出当 $1mol$ 元电荷电量流过上述电池时, 相应的电极反应和电池反应方程式。(3 分)

(2) 计算上述电池反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$ 和 $\Delta_r H_m^\ominus$ 。(5 分)

(3) 求 298K 时, $AgCl(s)$ 的分解压。(3 分)

四、(44 分)

酒石酸在立体化学中有特殊的意义。著名法国科学家 Louis Pasteur 曾通过研究酒石酸盐的晶体,发现了对映异构现象。在不对称合成中,手性酒石酸及其衍生物常被用作手性配体或用作制备手性配体的前体。

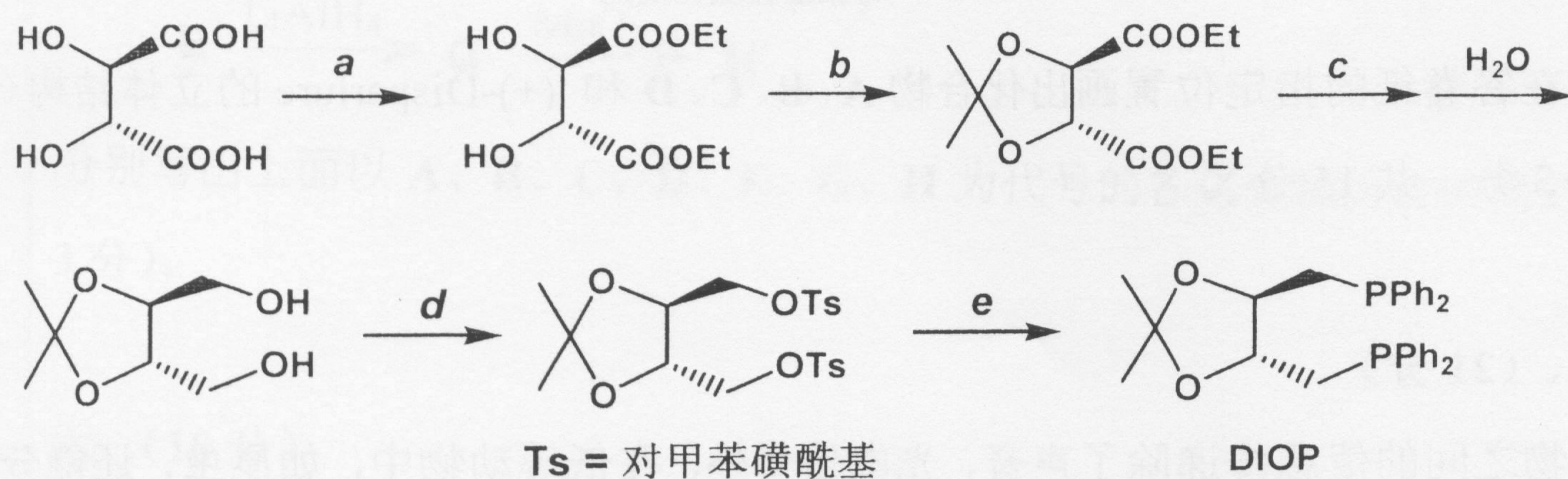


L-(+)-酒石酸

4-1. 天然 L-(+)-酒石酸的 Fischer 投影式如右图所示。请在答题纸所给出的结构图上用 *R* 或 *S* 标出 L-(+)-酒石酸的手性碳构型(4 分),并用系统命名法命名(3 分)。

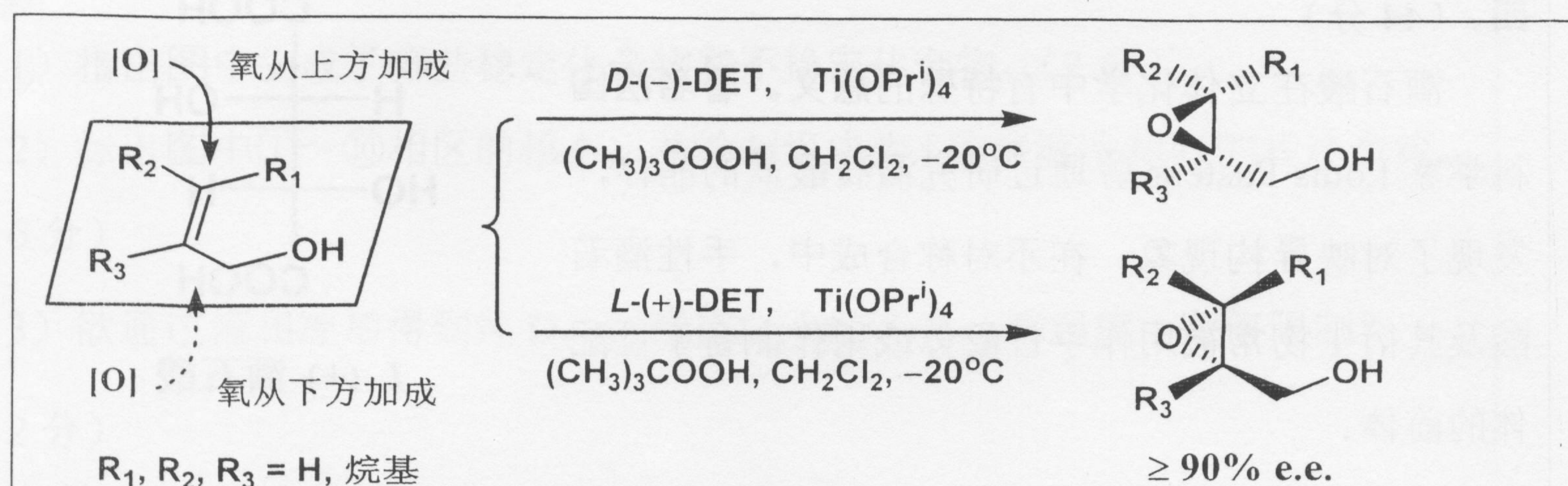
4-2. 在答题纸指定位置上画出 L-(+)-酒石酸的非对映异构体的 Fischer 投影式(3 分)。该化合物是否有旋光性?(2 分)为什么?(2 分)

4-3. 法国化学家 H. B. Kagan 曾以天然酒石酸为起始原料合成了一种重要的手性双膦配体 DIOP,并用于烯烃的不对称均相催化氢化,获得很好的对映选择性。DIOP 的合成路线如下:

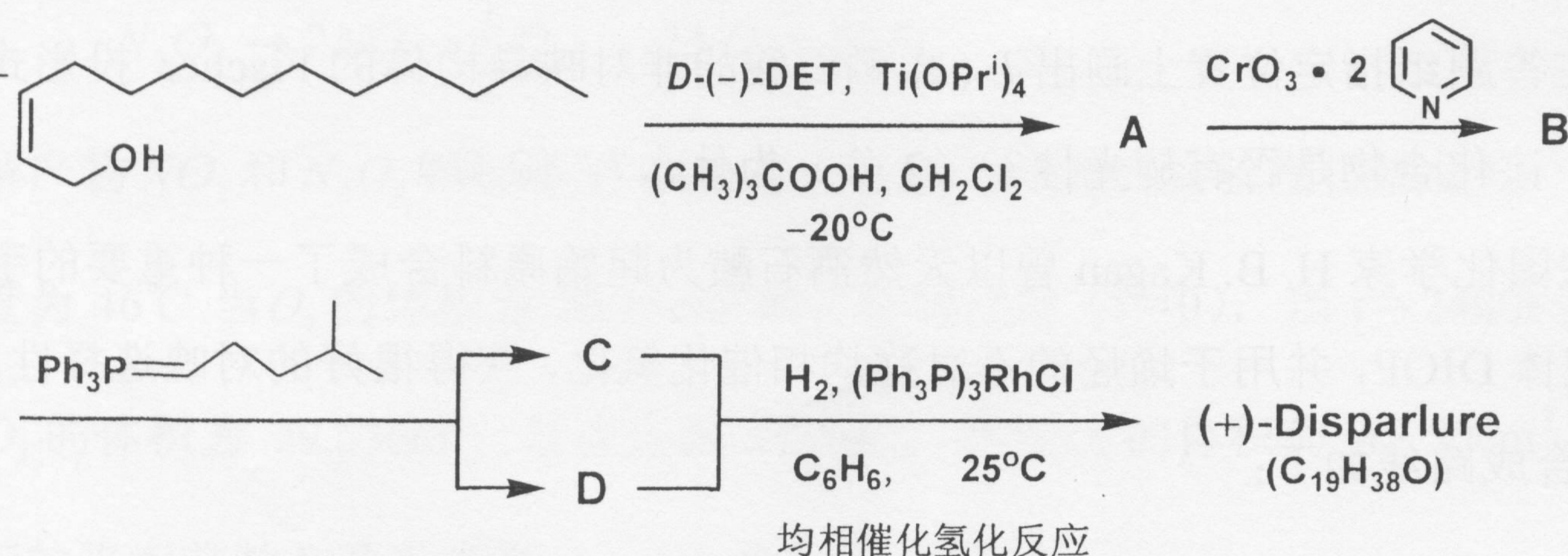


请在答卷纸的指定位置写出上述反应过程中 *a*, *b*, *c*, *d* 和 *e* 所代表的每一步反应的试剂及必要的反应条件(每步 3 分,共 15 分)。

4-4. 美国化学家 K. B. Sharpless 发现了在手性酒石酸二乙酯(DET) 和 $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ 的配合物催化下的烯丙醇类化合物的不对称环氧化反应,因而荣获 2001 年诺贝尔化学奖。该反应产物的立体化学受配体构型的控制,不同构型的 DET 使氧选择性地由双键平面上方或下方加成,如下图所示:



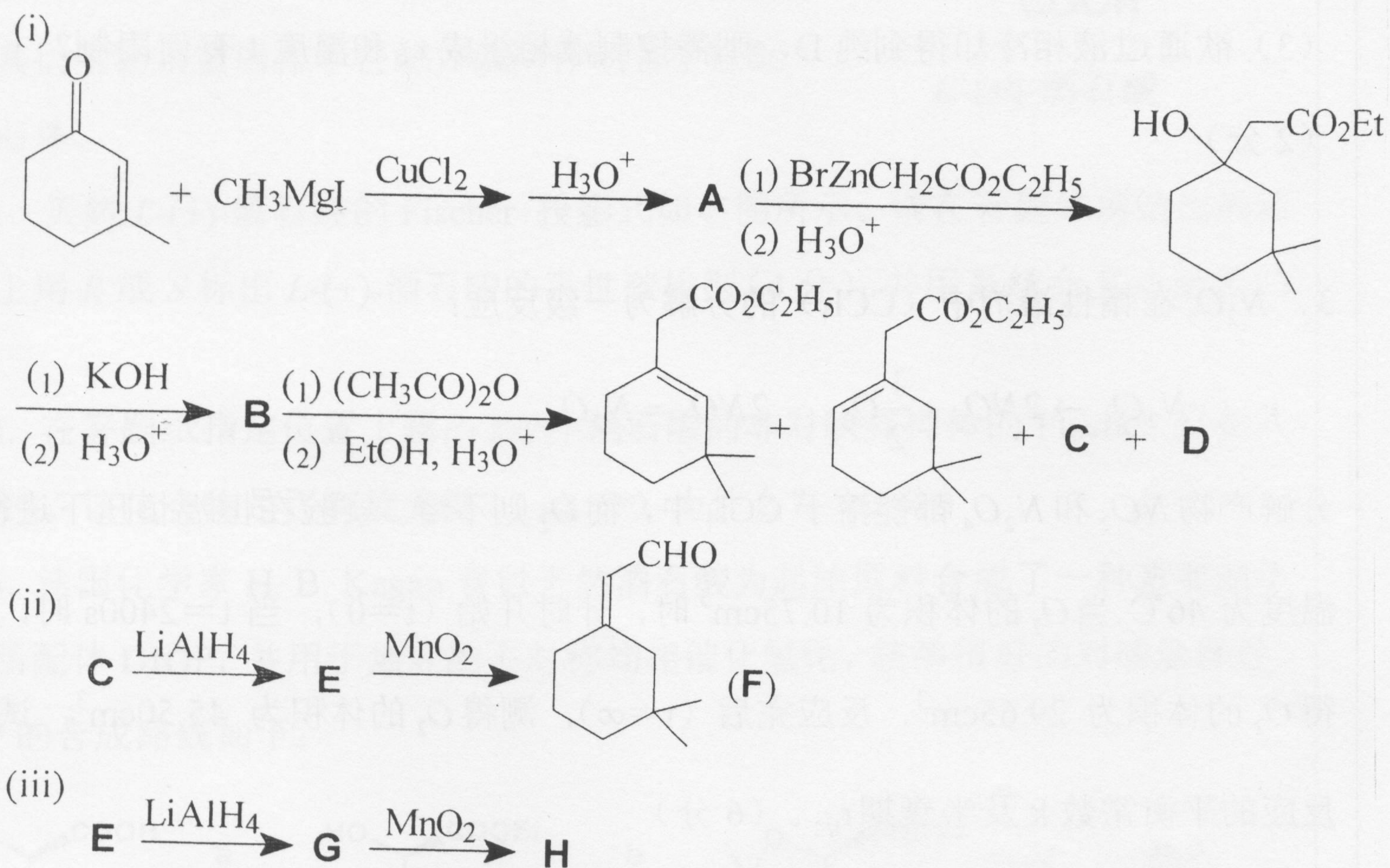
该不对称环氧化反应曾被成功用于(+)-Disparlure (一种林木食叶害虫舞毒蛾性引诱剂) 的合成上, 合成路线如下:



请在答卷纸的指定位置画出化合物 **A**、**B**、**C**、**D** 和 (+)-Disparlure 的立体结构 (每步 3 分, 共 15 分)。

五、(21 分)

动物之间的信息传递除了声音、光电信号外, 在低等动物中, 如昆虫, 还能分泌化学物质作为种群个体之间的通讯工具, 这就是所谓“化学通讯”。棉铃象 (一种象鼻虫) 的性引诱剂就是这类化学物质。它是混合物, 含有单环萜烯醇 **E** 和萜烯醛 **F** 和 **H**。人工合成棉铃象性引诱剂是杀灭这种棉花害虫的绿色农药。其合成路线如下:



分别写出上面以 **A**、**B**、**C**、**D**、**E**、**G**、**H** 为代号的各化合物的结构简式 (每空 3 分)。

六、(10 分)

下图为化合物的 ^1H NMR 谱图, 请指出图示化合物各化学环境氢的归属 (6 分) 和耦合情况 (4 分)。提示: 磷对氢有耦合。

