

## 四川大学

2005 年攻读硕士学位研究生入学考试试题

考试科目: 有机化学及物理化学

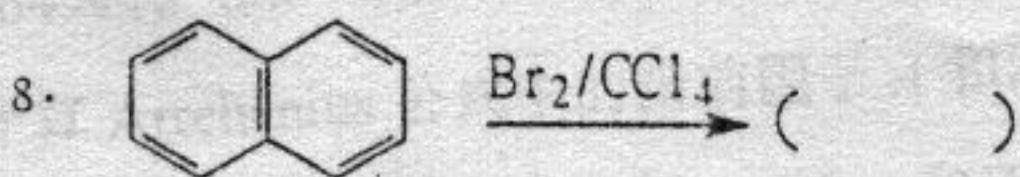
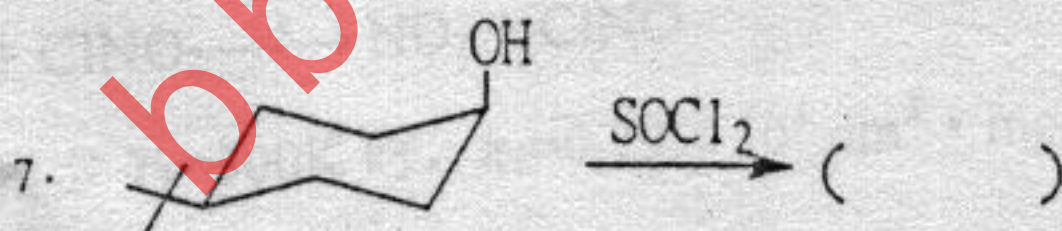
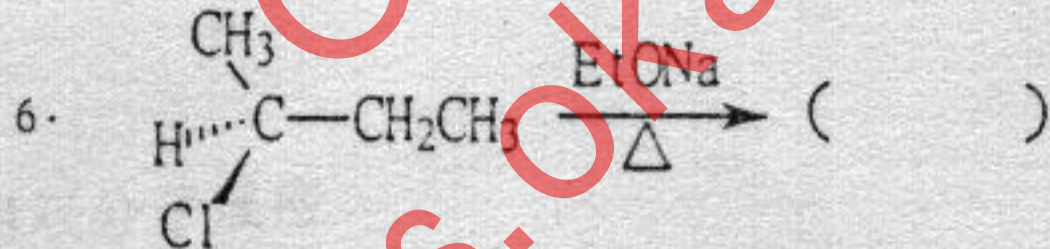
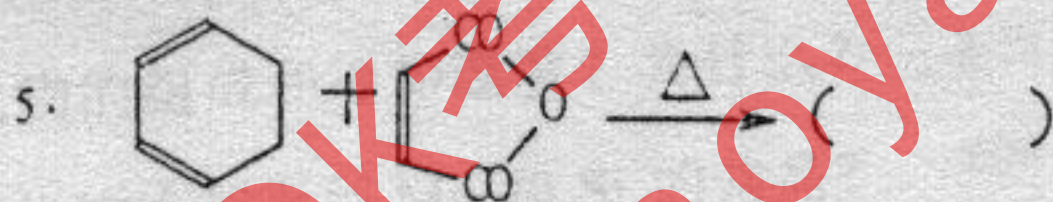
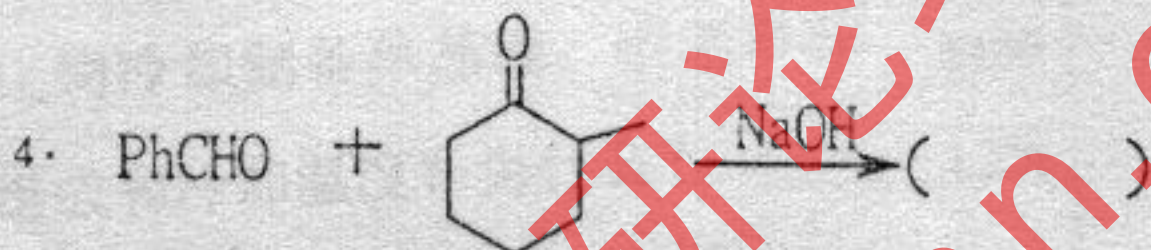
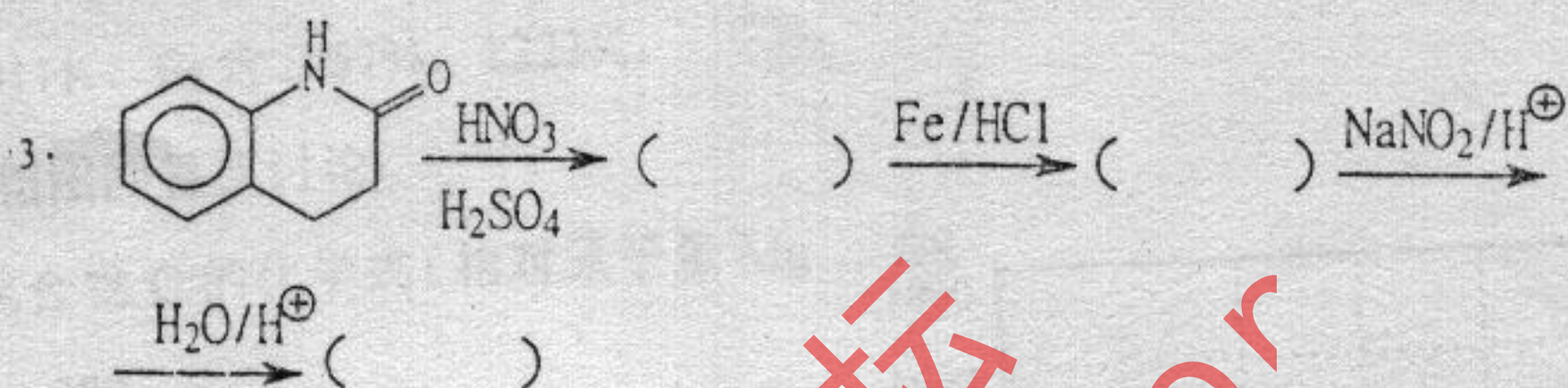
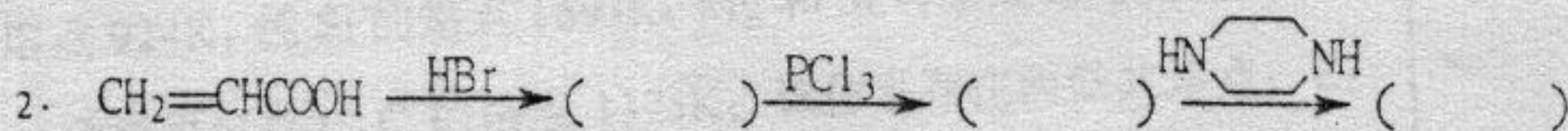
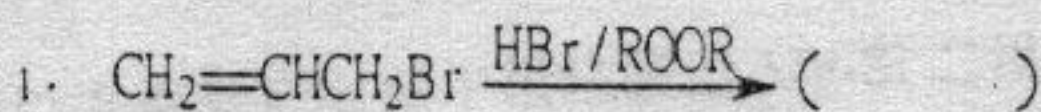
科目代码: 829 #

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

(试题共 4 页)

(答案必须写在答题纸上, 写在试题上不给分)

## 一. 完成下列反应 (12)

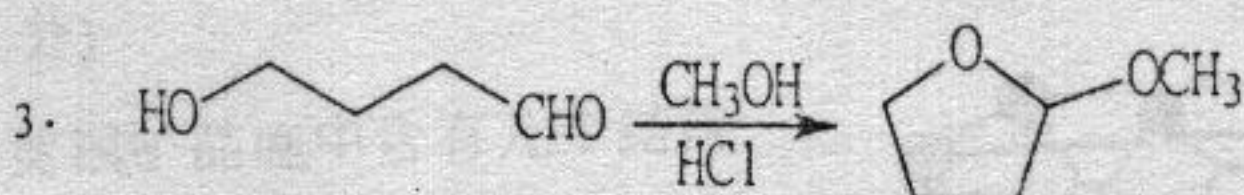
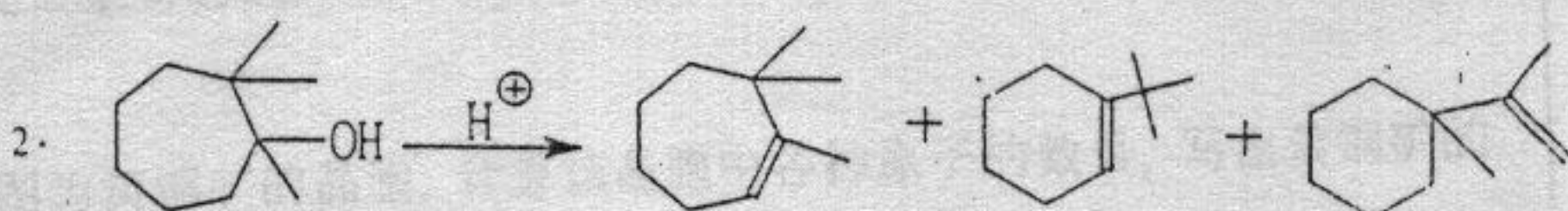
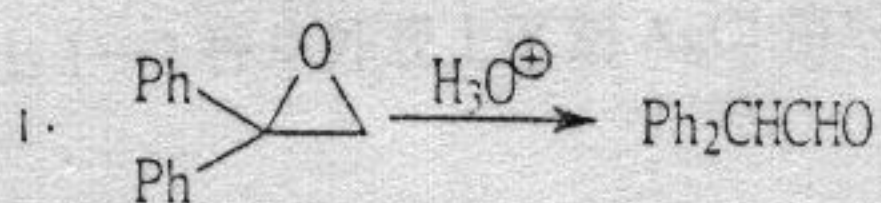




## 二. 请对下列现象予以简要解释 (20)

1. 甲基正丁基醚微溶于水, 而乙二醇二甲醚却可以与水混溶。
2. 1-溴二环【2, 2, 1】庚烷在硝酸银存在下加热至 150℃ 两昼夜才水解, 而 2-乙基-2-溴戊烷在含水乙醇中室温下即水解。
3. 1-溴环戊烷在含水乙醇中与 NaCN 反应, 如加入少量的 NaI, 速度会显著加快。
4. 在气相中苯胺比氨碱性强, 但在水溶液中苯胺比氨碱性弱。

## 三. 写出下列反应机理 (15)

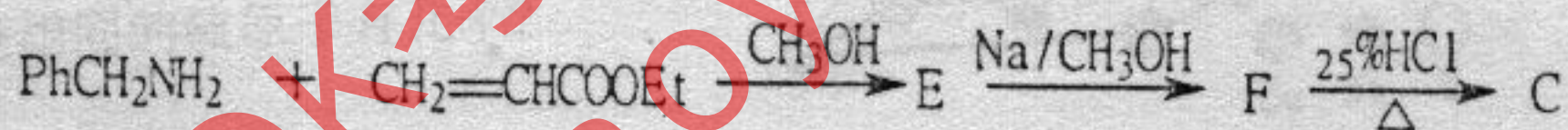


## 四. 由指定原料合成指定产物, 所需有机或无机试剂自选 (20)

1. Z-2-丁烯  $\rightarrow$  meso-2, 3-二溴丁烷
2. 氯苯  $\rightarrow$  对羟基乙酰苯胺
3. 苯胺  $\rightarrow$  1, 3, 5-三氯苯
4. 丙二酸二乙酯  $\rightarrow$  环戊烷甲酸

## 五. 推测结构题 (8)

根据下列所给信息, 提出化合物 E, F, C 的结构式和  $\delta$  值的归属。



C 的名称是: 1-苯基-4-哌啶酮。

C 的 IR:  $\nu_{\text{C=O}} 1731 \text{ cm}^{-1}$

C 的  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.39-7.29 (多重峰, 5H);  
 $\delta$  3.64 (单峰, 2H);  
 $\delta$  2.78-2.75 (三重峰, 4H);  
 $\delta$  2.49-2.46 (三重峰, 4H)。





六、已知 298.2 K、 $P^\theta$  下  $O_2(g)$  的标准摩尔熵  $S_m^\theta(298.2K) = 205.0 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ ，设  $0.5 mol O_2(g)$  沿  $\frac{P}{V} = \text{常数}$  的途径从 298.2 K，101.3 kPa 的始态变化到 202.6 kPa 的终态，求

- 1、终态的体积  $V_2$  和温度  $T_2$ ;
- 2、求过程的  $\Delta H$ 、 $\Delta S$  和  $\Delta G$ 。（ $O_2$  可视为理想气体）（14 分）

七、1、由以下数据在右图中粗略画出 Mg-Si 二组分体系凝聚相图：

纯 Mg 的熔点 924 K，纯 Si 的熔点 1693 K；Mg 和 Si 可生成稳定化合物 C，其中含 Si 36%（质量百分数），C 的熔点 1375 K；该体系存在两低共熔点：E<sub>1</sub> 含 Si 3%，911 K，E<sub>2</sub> 含 Si 57%，1223 K。

2、由相图回答或讨论：

确定化合物 C 的化学式（相对原子量 Mg

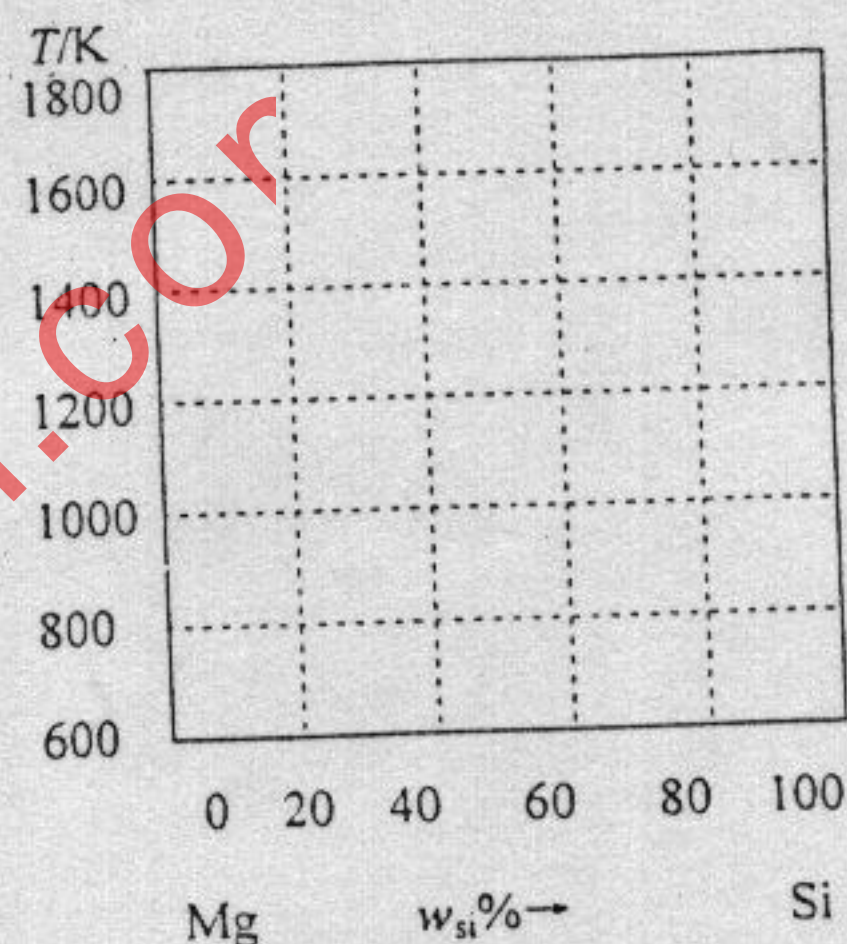
—24，Si—28）；

若由熔化物冷却制备单晶硅，应怎样控制熔化物的组成和冷却温度？为什么？

若由熔化物冷却制备纯净化合物 C，应怎样控制熔化物的组成和冷却温度？为什么？

能否通过熔化物冷却得到 Mg 和 Si 的共晶？

（14 分）



八、气相双分子反应



实验测定  $T_1 = 300 K$  时， $k_1 = 0.79 \times 10^4 dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ ， $T_2 = 323 K$  时，

$$k_2 = 1.64 \times 10^4 dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$$

1、计算 Arrhenius 公式中的指前因子  $A$  和活化能  $E_a$ ；

2、计算反应在 300 K 的活化焓  $\Delta_r H_m^\theta$  和活化熵  $\Delta_r S_m^\theta$ ；

3、已知 300 K 反应的  $\Delta_r S_m^\theta$  为  $18.84 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ ，请对反应活化熵的符号加以解释。（14 分）

829#





九、 $25^{\circ}\text{C}$   $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  NaCl 溶液的电导率  $\kappa_1 = 1.265 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ ，该溶液饱和了 AgCl 后的电导率  $\kappa_2 = 1.290 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。已知无限稀离子的摩尔电导率  $\Lambda_m^{\infty}(\text{Na}^+) = 50.1 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $\Lambda_m^{\infty}(\text{Ag}^+) = 61.9 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

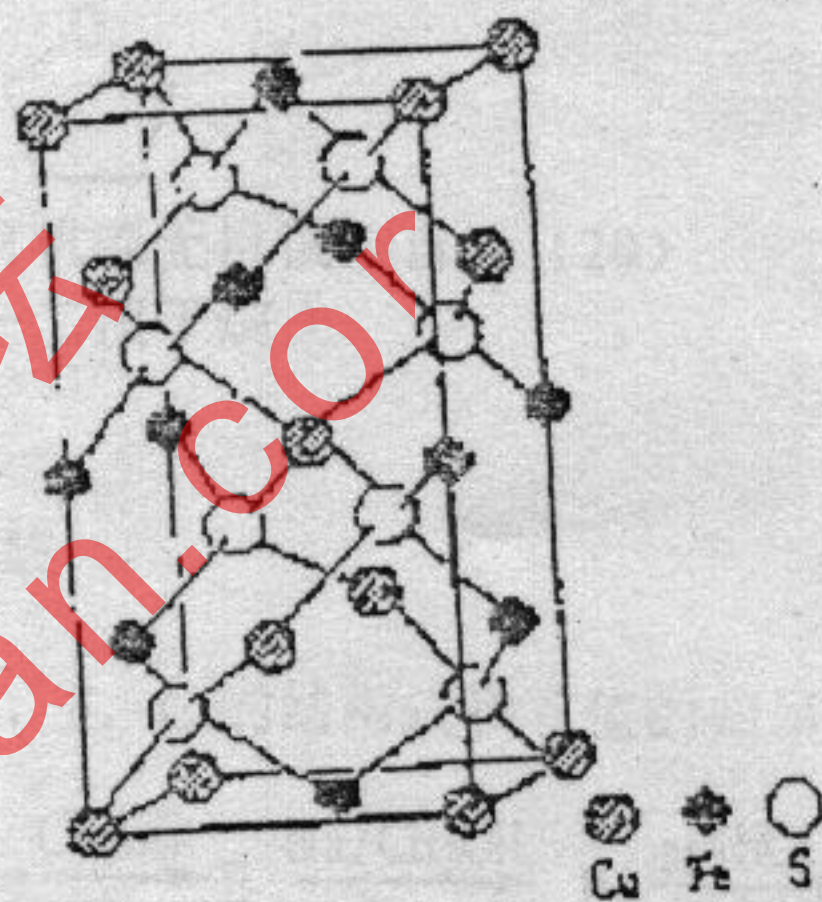
- 1、求  $25^{\circ}\text{C}$  时难溶盐 AgCl 的溶解电离平衡常数  $K^{\circ}$ ，指明所选的标准态；
- 2、写出制备 AgCl 溶胶的化学反应式，怎样才能使你制备的 AgCl 溶胶相对稳定？给出 1—2 种从外观上区别 AgCl 溶胶和 AgCl 沉淀的方法。(18 分)

十、黄铜矿是最重要的铜矿，全世界约三分之二的铜是由它提炼出来的。回答下列问题：

- 1、下图为黄铜矿的晶胞，计算该晶胞中各种原子的数目，写出黄铜矿的化学式。(4 分)

- 2、在黄铜矿晶胞中含有几个结构基元，每个结构基元代表什么？(4 分)

- 3、在高温下，黄铜矿晶体中的金属离子可以发生迁移。若铁原子与铜原子发生完全无序的置换，可将它们视为等同的金属原子，请画出它的晶胞。每个晶胞中环境相同的硫原子有几个？(4 分)



- 4、在无序的高温型结构中，硫原子作什么类型的堆积，金属原子占据什么类型的空隙？(3 分)