

2006 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

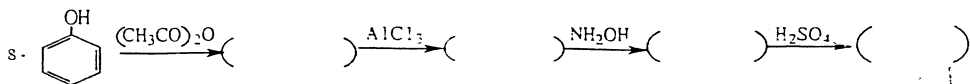
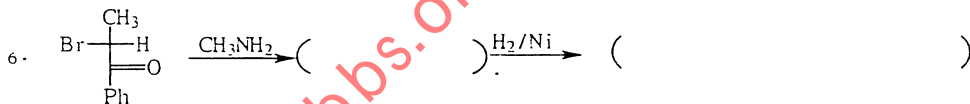
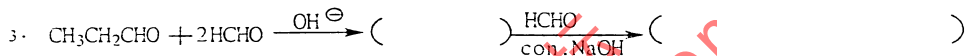
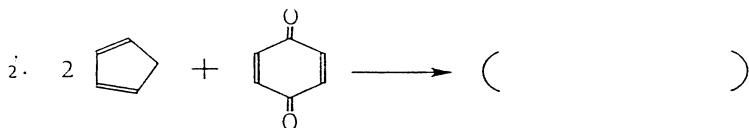
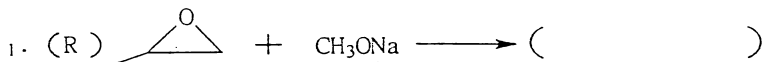
科目代码：829 #

适用专业：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 6 页)

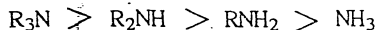
可带计算器 答案直接写在答题纸上, 写在试题上不给分)

一. 完成下列反应, 注意产物构型 (16)



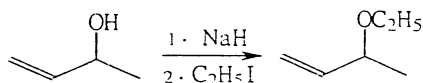
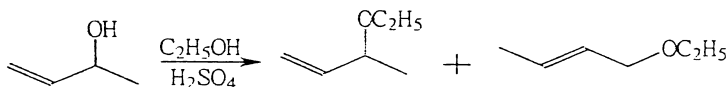
## 二. 完成下列事项 (12)

1. 简要说明下列胺和氨在气相中的碱性顺序。

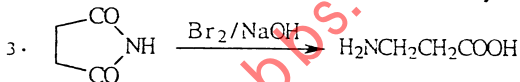
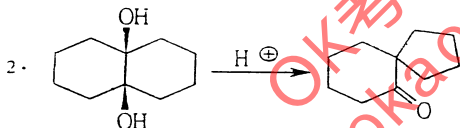
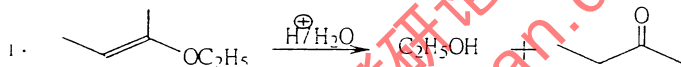
2. 根据表中每个化合物的分子式和 IR、<sup>1</sup>HNMR 的数据, 判断其结构。

分子式	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> N	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O
IR: $\nu$	3350, 1600, 1490, 710, 690	3400, 1500, 740, 690	1780
<sup>1</sup> HNMR $\delta$	1.1 (s, 6H), 1.4 (s, 1H), 2.7 (s, 2H), 7.2 (5H)	1.4 (s, 1H), 2.5 (s, 3H), 3.8 (s, 2H), 7.3 (s, 5H)	1.1 (s, 6H), 2.2 (s, 2H)
结构式			

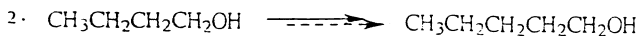
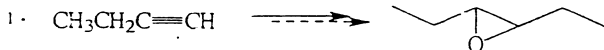
3. 解释下列两个反应的结果:

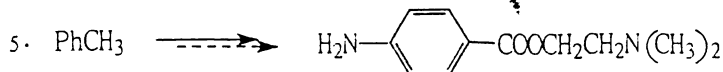
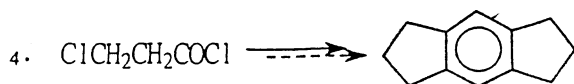
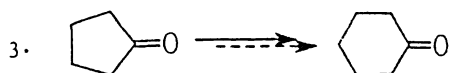


三. 写出下列反应机理 (15)



四. 由指定原料合成指定产物, 所需有机或无机试剂自选 (20)

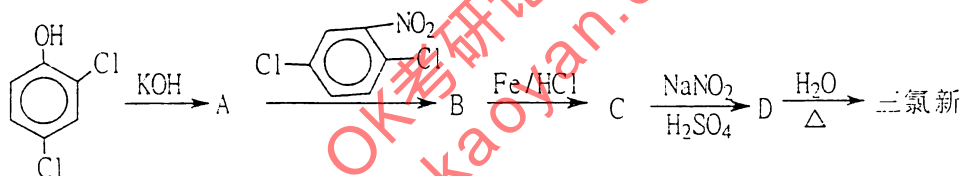




### 五. 推测结构题 (12)

1. 一光活性的化合物 A ( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$ ), 当溶于氢氧化钠的水溶液时, 消耗 1 摩尔的碱, 酸化后化合物 A 又慢慢再生。A 用氢化铝锂处理, 随后质子化给出一非光活性的化合物 B, B 与乙酸酐反应生成化合物 C ( $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$ ), B 用铬酸氧化生成  $\beta$ -甲基戊二酸。写出化合物 A、B、C 的结构式。

2. 一种新型抗微生物剂 2, 4, 4'-三氯-2-羟基二苯醚, 俗称三氯新, 它广泛应用于口腔, 皮肤卫生, 餐具清洁等。合成三氯新的方法有多种, 其中之一如下:



① 请写出中间体 A、B、C、D 和三氯新的结构

② 经该工艺所得产品中含有少量的二苯并呋喃和二恶英, 请写出生成二苯并呋喃或二恶英的机理。



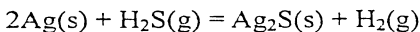
六、(12分) 将  $25^{\circ}\text{C}$ ,  $p^{\circ}$  下的  $1\text{molH}_2\text{O(l)}$  加热气化为  $200^{\circ}\text{C}$ ,  $2p^{\circ}$  下的  $\text{H}_2\text{O(g)}$ , 求此过程的  $\Delta H$  和  $\Delta S$ 。

已知  $25^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$  间  $C_{p,m}(\text{H}_2\text{O, l}) = 75.4\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$100^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$  间  $C_{p,m}(\text{H}_2\text{O, g})/\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 36.86 - 7.95 \times 10^{-4} (T/\text{K})$

正常沸点下水的摩尔气化焓  $\Delta_{\text{vap}}H_m^{\circ}(\text{l}) = 40.6\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 水蒸气可视为理想气体。

七、(8分)  $\text{Ag(s)}$  受  $\text{H}_2\text{S}$  气体的腐性会发生以下反应



(1)  $298\text{K}$  下应控制混合气中  $\text{H}_2\text{S}$  的量分数  $x_{\text{H}_2\text{S}}$  小于多少  $\text{Ag}$  才不会被腐蚀? 已知  $\Delta_f G_m^{\circ}(\text{Ag}_2\text{O, s}) = -40.25\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

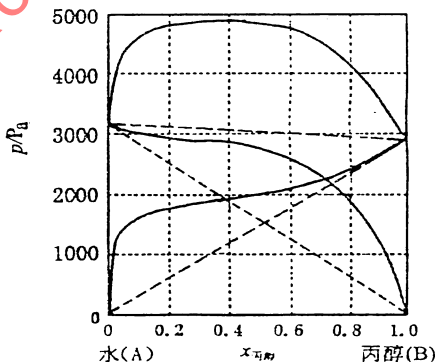
$$\Delta_f G_m^{\circ}(\text{H}_2\text{S, g}) = -32.93\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2) 将  $\text{Ag(s)}$  放置在  $\text{H}_2\text{S(g)}$  中反应达平衡, 该平衡体系的独立组分数  $C$  和自由度  $f$  为多少?

八、(14分)  $25^{\circ}\text{C}$  水(A)–丙醇(B)溶液达气–液平衡时各组分的蒸气分压和蒸气总压与液相组成的关系如右图所示, 根据相图解答:

(1) 粗略绘出该体系的沸点–组成图, 注明各相区的相态, 讨论体系精馏分离的特点;

(2) 若以  $25^{\circ}\text{C}$  的纯水为标准态, 求  $x_{\text{乙醇}}=0.2$  的溶液中水的活度和活度系数。若以  $25^{\circ}\text{C}$  服从亨利定律的假想纯态为标准态, 以上溶液中水的活度和活度系数又为多少?



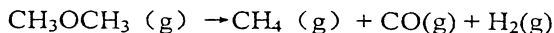
(3) 与纯水相比,  $x_{\text{丙醇}}=0.01$  丙醇稀水溶液的表面张力有什么变化?

若  $25^{\circ}\text{C}$  时  $x_{\text{丙醇}}=0.01$  丙醇水溶液的密度  $\rho=980\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ , 表面张力随活度  $a_{\text{B}}$

( $a_{\text{B}}=c_{\text{B}}/c^{\circ}$ ,  $c^{\circ}=1\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ) 的变化率  $\left(\frac{\partial\gamma}{\partial a_{\text{B}}}\right)_T = -2.38\times 10^{-6}\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ , 求

溶液中丙醇的表面过剩  $\Gamma_{\text{B}}$ 。

九、(14 分) 二甲醚气相分解反应为 4 级反应:



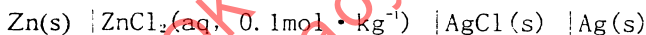
813K 下把二甲醚引入一恒温真空容器中, 测量压力随时间变化的数据为:

$t/\text{s}$	390	770	1587	$\infty$
$p_{\text{总}}/\text{Pa}$	40.8	48.8	62.4	93.1

(1) 求 813K 反应的速率常数  $k$  和半衰期  $t_{1/2}$ ;

(2) 若因操作失误, 容器内有未抽尽的惰性气体存在, 实验测定的  $p_{\text{总}}$  实际为反应混合气和惰性气体的总压, 又应如何由  $p_{\text{总}}$  进行数据处理得到速率常数  $k$ ? 写出数据分析过程。

十、(12 分)  $25^{\circ}\text{C}$  时测得电池



的电动势  $E=1.0157\text{V}$ , 电池电动势的温度系数  $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = -7.50\times 10^{-4}\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ ,

(1) 由 Debye-Hückel 极限公式计算  $\text{ZnCl}_2$  溶液中  $\text{ZnCl}_2$  的平均活度系数  $\gamma_{\pm}$  和平均活度  $a_{\pm}$ ;

(2) 写出以上电池的电极反应和电池反应;

(3) 求  $25^{\circ}\text{C}$  电池的  $E^{\circ}$  和放电  $2F$  电池反应的  $\Delta_r G_{\text{m}}^{\circ}$ ,  $\Delta_r S_{\text{m}}^{\circ}$  和  $\Delta_r H_{\text{m}}^{\circ}$ 。

5



(15 分) 经 X 射线分析鉴定, 某一离子晶体属于立方晶系, 其晶胞参数  $a = 508\text{pm}$ , 晶胞顶点位置被  $\text{Cu}^{2+}$  占据, 体心位置被  $\text{Cs}^+$  占据, 棱心位置被  $\text{Cl}^-$  占据。请据此回答:

- (1) 指出晶体的化学组成、点阵型式和结构基元 (3 分);
- (2) 指出  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Cs}^+$  的  $\text{Cl}^-$  配位数 (2 分);
- (3)  $\text{Cs}^+$  和  $\text{Cl}^-$  离子半径大致相近, 指出  $\text{Cs}^+$  和  $\text{Cl}^-$  联合组成哪种型式的堆积,  $\text{Cu}^{2+}$  占据什么空隙 (2 分) ?
- (4) 计算两种正离子的半径值( $\text{Cl}^-$  半径为  $181\text{pm}$ ) (4 分);
- (5) 计算晶体的理论密度 ( $\text{Cu}$ 、 $\text{Cs}$ 、 $\text{Cl}$  的摩尔质量分别为  $63.55$ 、 $132.91$ 、 $35.45\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) (3 分);
- (6) 若晶胞顶点位置被  $\text{Cs}^+$  占据, 体心位置被  $\text{Cu}^{2+}$  占据,  $\text{Cl}^-$  占据什么位置 (1 分) ?

6

