

四川大学

## 2008 年攻读硕士学位研究生入学考试试题

考试科目: 有机及物理化学

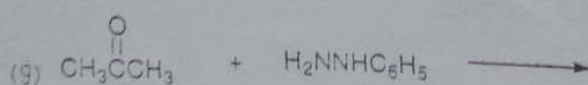
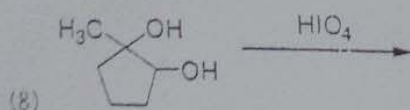
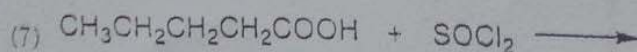
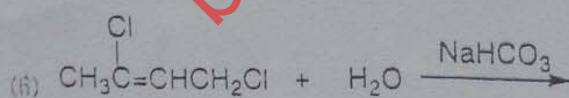
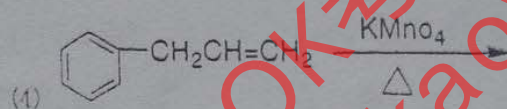
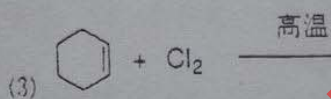
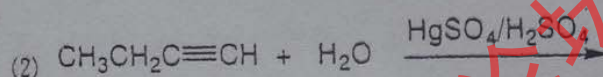
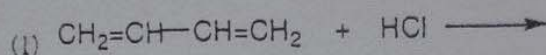
科目代码: 829

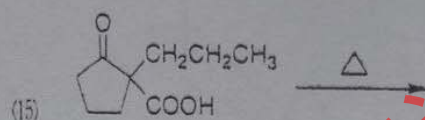
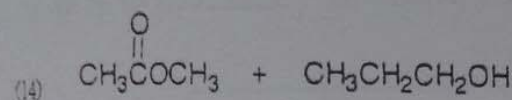
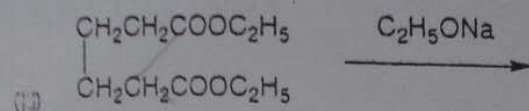
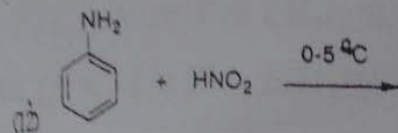
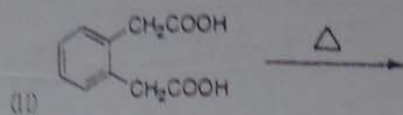
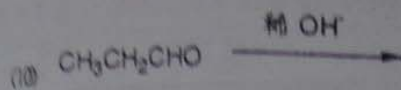
专业: 无机化学、分析化学、有机化学、物理化学、高分子化学与物理、绿色化学、化学生物学

可以携带计算器 (试题共 5 页)

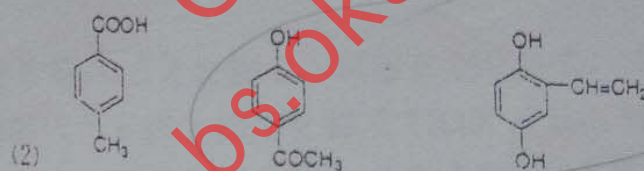
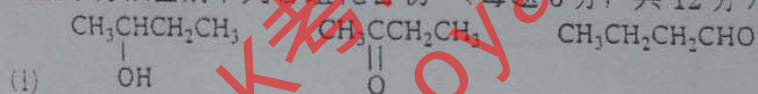
(答案必须写在答题纸上, 写在试题上不给分)

一. 完成反应 (每题 2 分, 共 30 分)

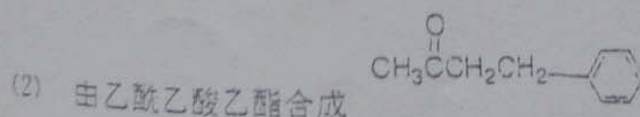
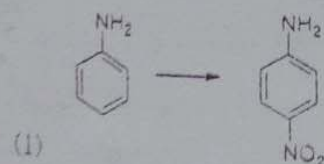




二、用化学方法鉴别下列各组化合物 (每题 6 分, 共 12 分)



三、由指定原料及其它试剂合成 (每题 6 分, 共 12 分)





四、(12分) 反式丁烯二酸二乙酯与  $\text{Br}_2$  的加成反应产物为内消旋体；而顺式丁烯二酸二乙酯与  $\text{Br}_2$  的加成反应产物为外消旋体。

1. 写出两个反应的反应机理。(8分)

2. 说明在光照下上述反应失去立体选择性的原因。(4分)

五、(9分) 未知物X, MS图上  $m/e$  116 出现分子离子峰, UV谱上在  $200 \sim 800 \text{ nm}$  范围内无吸收, IR谱中无  $-\text{OH}$  基和  $>\text{C}=\text{O}$  基的吸收, X的  $^1\text{H}$  NMR谱如图1。X在稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中水解生成两个有机化合物Y和Z。Y的  $\text{M}^+$  峰在  $m/e$  72, IR在  $2850 \sim 3010 \text{ cm}^{-1}$  (强),  $1710$  (强),  $1320 \sim 1460$  以及  $1175 \text{ cm}^{-1}$  都有吸收峰。 $^1\text{H}$  NMR吸收峰出现在  $\delta = 1.0$  (t, 3H,  $J=7 \text{ Hz}$ ),  $2.1$  (s, 3H) 和  $2.45$  (q, 2H,  $J=7 \text{ Hz}$ ) ppm。Z的  $\text{M}^+$  峰在  $m/e$  62, IR在  $3100 \sim 3600$  (强、宽),  $2850 \sim 2950$  和  $1000 \sim 1100$  (强)  $\text{cm}^{-1}$  有吸收,  $^1\text{H}$  NMR: 纯液体  $\delta = 3.7$  (s),  $4.7$  (s), 强度比为 2:1, 写出X、Y、Z的结构。

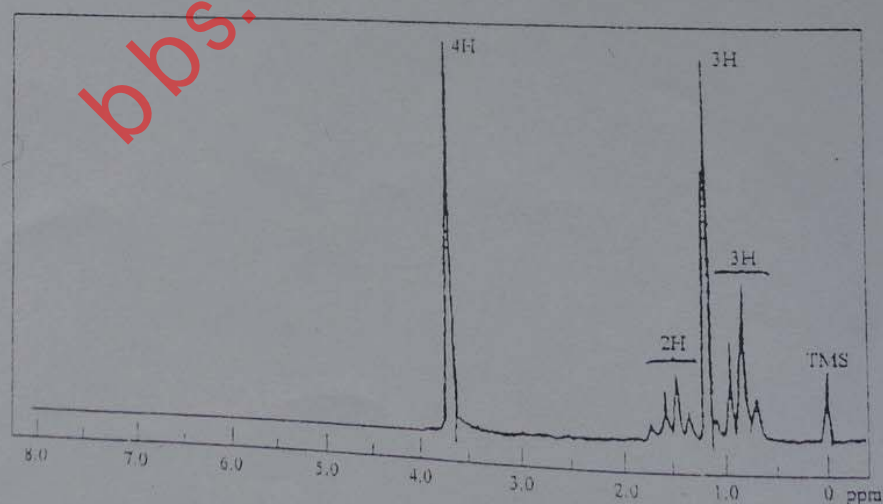


图1 化合物X的  $^1\text{H}$  NMR谱

六. (12 分)

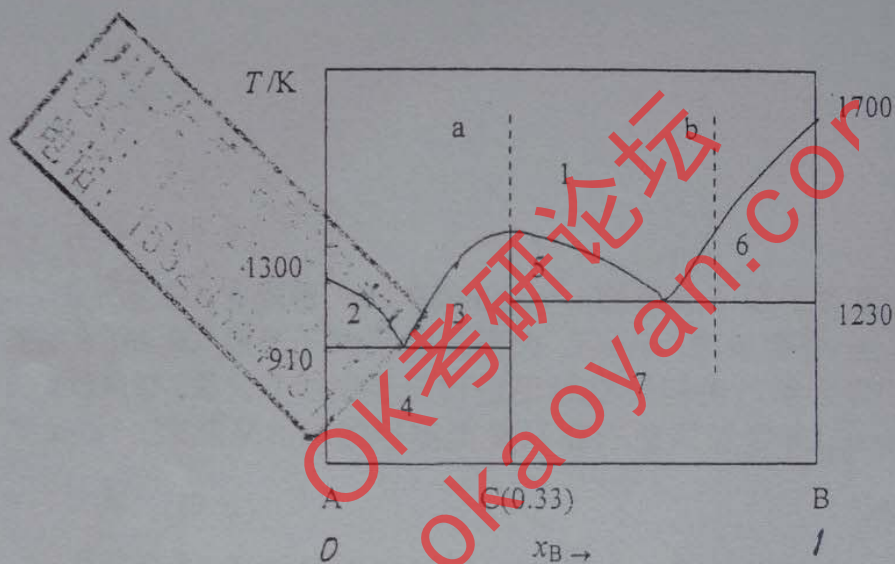
已知 298.15 K, 101.325 kPa 时下列数据:

物质	C(石墨)	H <sub>2</sub> (g)	CH <sub>4</sub> (g)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g)	H <sub>2</sub> O(g)
$\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$				52.4	-241.8
$\Delta_c H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-393.5	-285.8	-890.1		

- (1) 试求 298.15 K 时甲烷 CH<sub>4</sub>(g) 的标准摩尔生成焓  $\Delta_f H_m^\ominus$  为多少?
- (2) 求 298.15 K 时反应:  $2\text{CH}_4(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  的标准摩尔反应焓  $\Delta_r H_m^\ominus$  (298.15K)。

七. (14 分)

A-B 二组分凝聚体系的温度-组成图如下:



- (1). A 与 B 能形成化合物 C, 写出 C 的化学式, 该化合物是否稳定?
- (2). 画出组成为 a 和 b 的熔化物从 1700K 冷却到 900K 过程的步冷曲线;
- (3). 在下表中注明各相区能稳定存在的相态和条件自由度。

相区	1	2	3	4	5	6	7
相态	L	L+S <sub>A</sub>	L+S <sub>C</sub>	S <sub>A</sub> +S <sub>C</sub>	L+S <sub>C</sub>	L+S <sub>B</sub>	S <sub>B</sub> +S <sub>C</sub>
自由度 $f^*$	1	1	1	1	1	1	1

八. (12 分)

338K 时, 在气相中某物质分解的速率常数为  $0.292 \text{ min}^{-1}$ , 活化能为  $103.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试计算 353K 温度下的速率常数  $k$  和半衰期  $t_{1/2}$  的数值, 并写出阿累尼乌斯公式的定量指数形式。



九. (16 分)

1mol 理想气体从 300K, 101.325kPa 下等压加热到 600K, 求此过程的  $Q$ ,  $W$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$  和  $\Delta S$ 。已知此理想气体 300K 时的  $C_{p,m}=30.0 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

十. (21 分)

已知 298 K,  $P^\theta$  时, 可逆电池  $\text{Pt} | \text{H}_2(P^\theta) | \text{NaOH}(\text{aq}) | \text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) | \text{Ag}(\text{s})$  的电动势  $E=1.169\text{V}$ 。在可逆放电 2F 电量过程中放出热量 29.414 kJ。试:

- (1) 写出电极反应和电池反应;
- (2) 计算该电池反应的标准平衡常数  $K^\theta$ ;
- (3) 求算 298K 时  $\text{Ag}_2\text{O}$  的标准摩尔生成热  $\Delta_f H_m^\theta(\text{Ag}_2\text{O}, \text{s})$ ,  
已知 298 K 时  $\Delta_f H_m^\theta(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285.85 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

OK 考研论坛  
bbs.okaoyan.com