

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

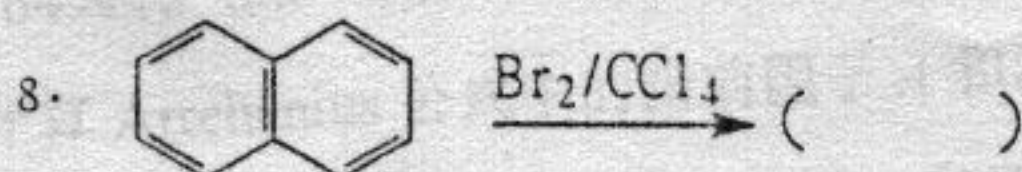
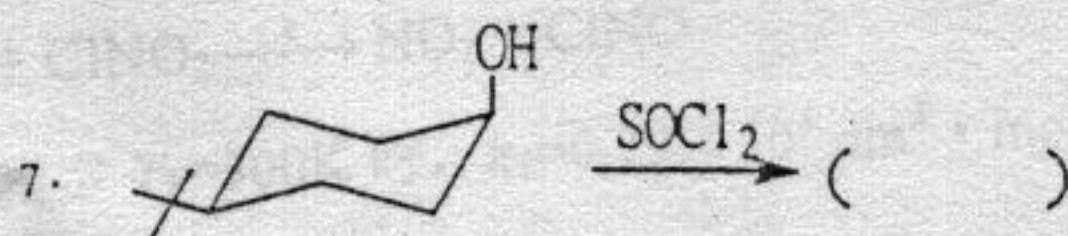
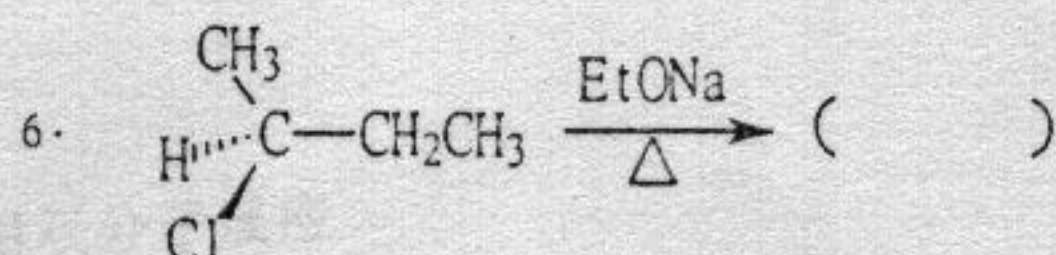
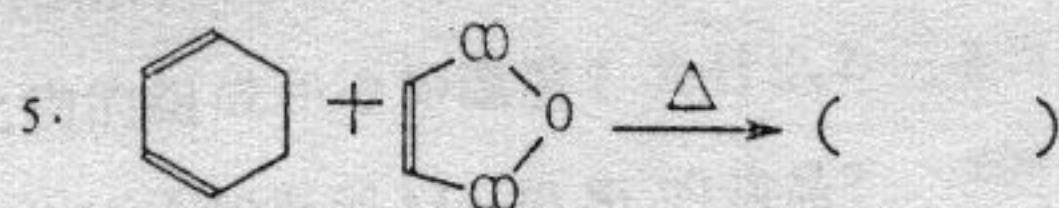
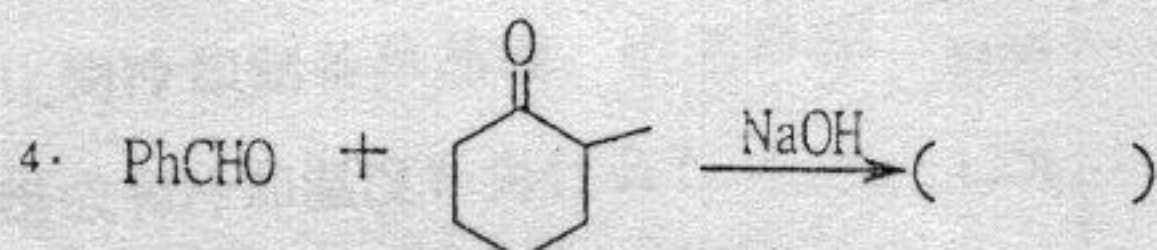
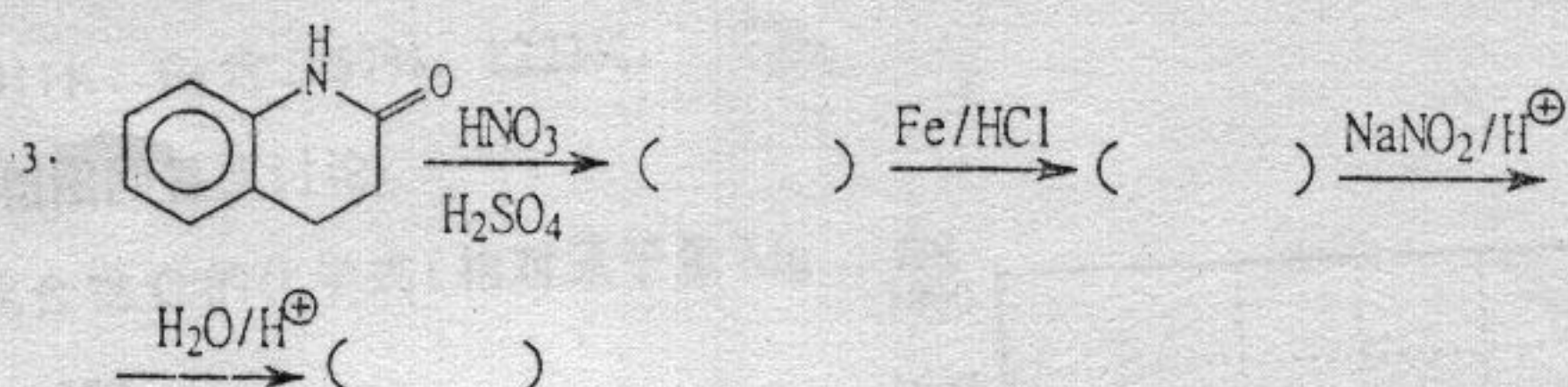
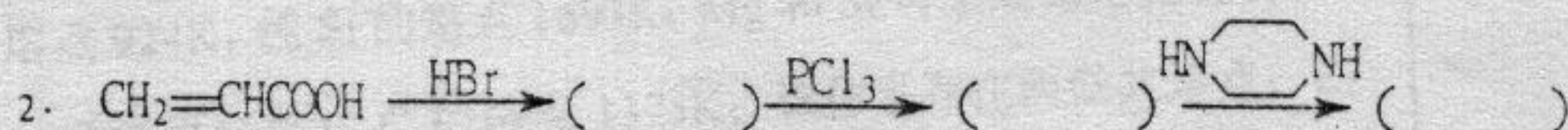
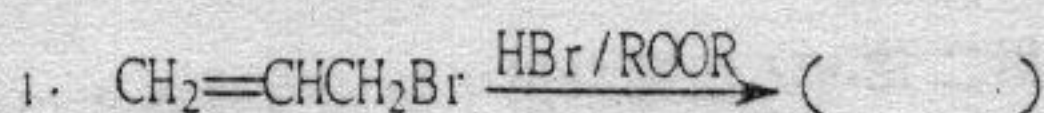
科目代码: 829 #

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)

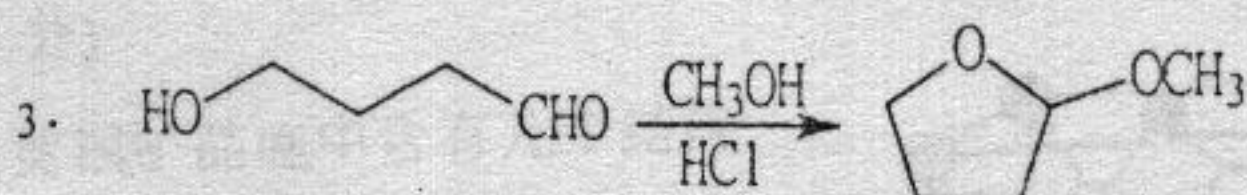
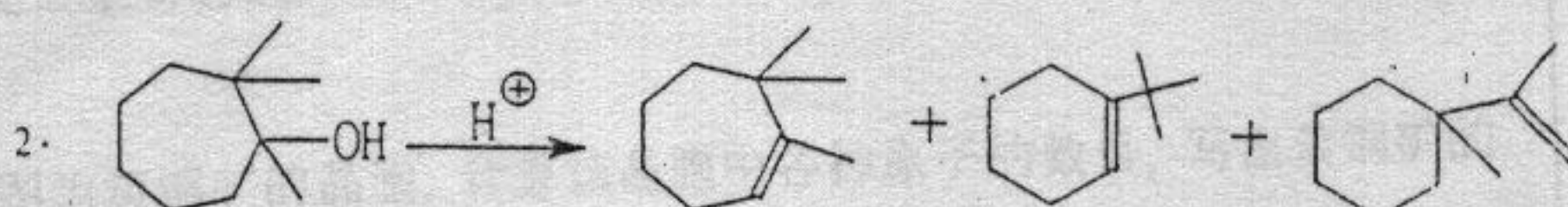
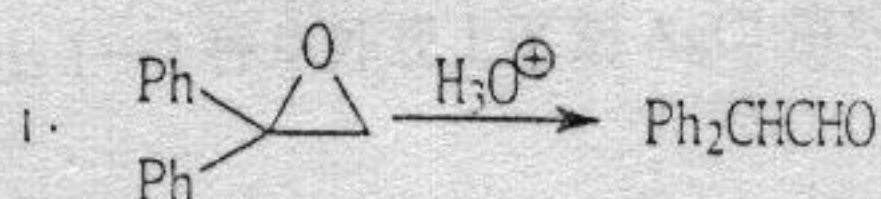
一. 完成下列反应 (12)



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)

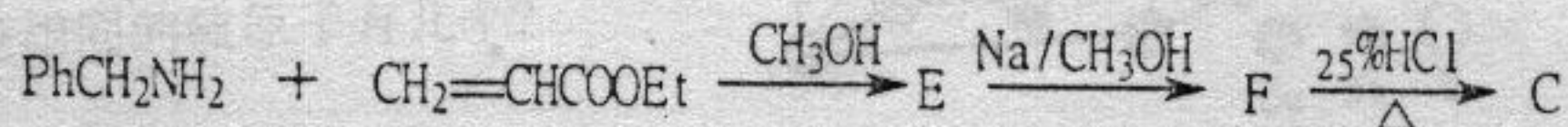


四. 由指定原料合成指定产物, 所需有机或无机试剂自选 (20)

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 δ 值的归属。



C 的名称是: 1-苄基-4-哌啶酮。

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

C 的 ^1H NMR (CDCl_3): δ 7.39-7.29 (多重峰, 5H);
 δ 3.64 (单峰, 2H);
 δ 2.78-2.75 (三重峰, 4H);
 δ 2.49-2.46 (三重峰, 4H).

六、已知 298.2 K、 P^θ 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 ΔH 、 ΔS 和 ΔG 。(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：E₁ 含 Si 3%，911 K，E₂ 含 Si 57%，1223 K。

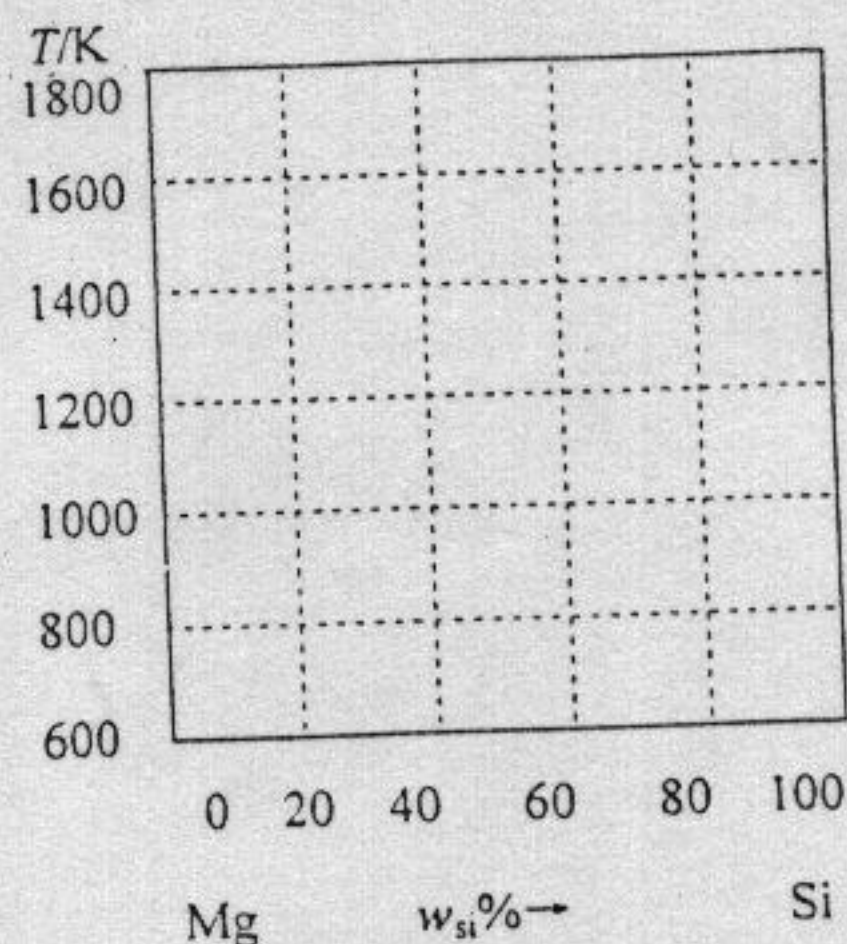
2、由相图回答或讨论:

确定化合物 C 的化学式 (相对原子量 Mg—24, Si—28);

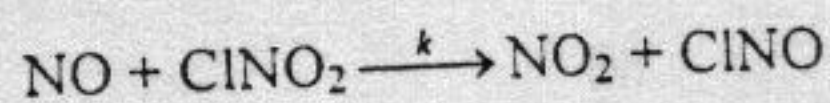
若由熔化物冷却制备单晶硅，应怎样控制熔化物的组成和冷却温度？为什么？

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， $k_1 = 0.79 \times 10^4 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ， $T_2 = 323 K$ 时， $k_2 = 1.64 \times 10^4 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ，

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 $18.84 J \cdot K^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，请对反应活化熵的符号加以解释。(14 分)

九、 25°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 $\Lambda_m^{\infty}(\text{Na}^+) = 50.1 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $\Lambda_m^{\infty}(\text{Ag}^+) = 61.9 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

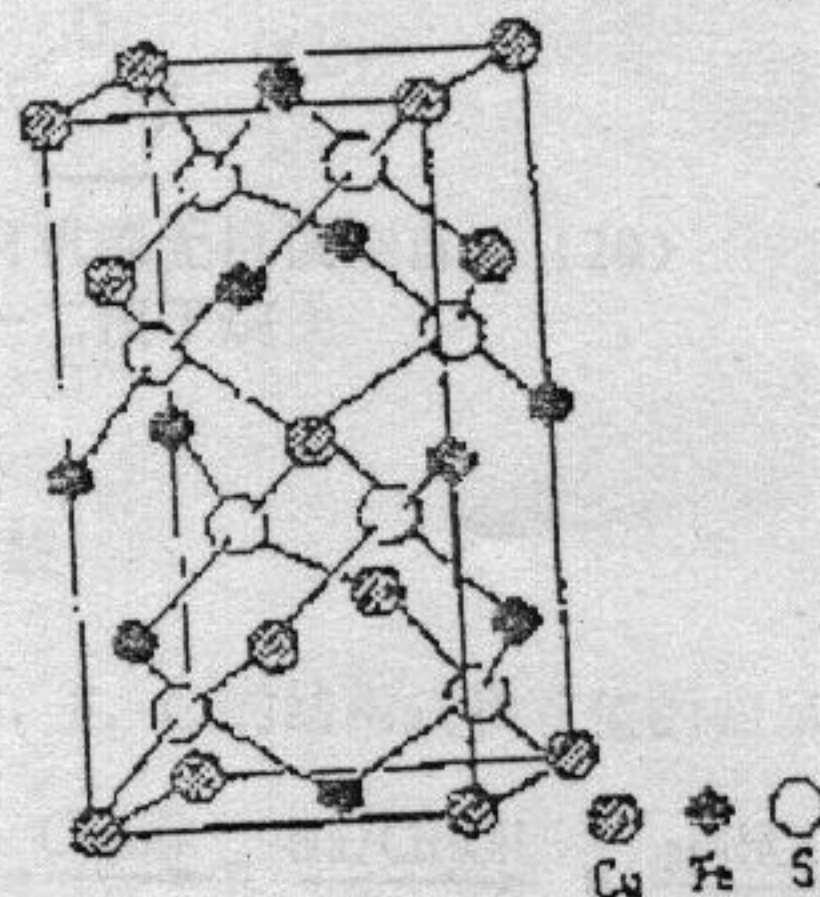
- 1、求 25°C 时难溶盐 AgCl 的溶解电离平衡常数 K° ，指明所选的标准态；
- 2、写出制备 AgCl 溶胶的化学反应式，怎样才能使你制备的 AgCl 溶胶相对稳定？给出 1—2 种从外观上区别 AgCl 溶胶和 AgCl 沉淀的方法。(18 分)

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)