

南京大学 2009 年攻读硕士学位研究生入学考试试题 B 卷(三小时)

一、 名词解释(40 分， 每题 4 分)

1. 构造异构与立体异构

答：**构造异构体**：凡分子式相同而构造不同的化合物。**立体异构体**：凡分子式相同，分子的构造也相同，而分子中原子在空间的排列不同的化合物。

2. 线性结构与体型结构

答：**线型结构**的特征是分子中的原子以共价键相互联结成一条很长的卷曲状态的链(称为分子链)。**体型结构**的特征是链之间还存在着共价键结合，使得链与链之间交联起来形成三维空间的网络结构。具有线型结构的高分子称为线型高分子化合物，具有体型结构的则称为体型高分子化合物。有些高分子是带有支链的，称为支链高分子化合物，它仍属于线型结构。还有一些高分子，链间有交联，但交联程度较小，这种结构常称为网状结构，用于体型结构。

3. 晶相高聚物与非晶相高聚物

答：**晶相高聚物**，其内部分子排列紧密有规律，分子间作用力很大，所以其耐热性和机械强度比较高，有一定的熔点；而**非晶相高聚物**没有一定的熔点，耐热性和机械强度都比晶相的低。

4. 热平衡与相平衡

答：**相平衡**：多相共存时，各相的组成和数量不随时间而改变。**热平衡**：体系各部分温度相等。

5. 卡诺循环与卡诺定理

答：**卡诺循环**：以理想气体为工作物质，从高温(T_h)热源吸收 Q_h 的热量，一部分通过理想热机用来对外做功 W ，另一部分 Q_c 的热量放给低温(T_c)热源。**卡诺定理**：所有工作于同温热源和同温冷源之间的热机，其效率都不能超过可逆机，即可逆机的效率最大。

6. 基元反应与总反应

答：**基元反应**简称元反应，如果一个化学反应，反应物分子在碰撞中相互作用直接转化为生成物分子，这种反应称为元反应。如果一个化学计量式代表了若干个基元反应的总结果，那这种反应称为**总包反应或总反应**。

7. 一致熔融化合物与不一致熔融化合物

答：一致熔化合物 S 的组成点位于其初晶区 S 内。不一致熔化合物 S 的组成点位于其初晶区 S 外。

8. 偏摩尔量与化学势

答： Z_B 称为物质B的某种容量性质Z的偏摩尔量。 $Z_B \stackrel{\text{def}}{=} \left(\frac{\partial Z}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_c (c \neq B)}$ 。保持

特征变量和除B以外其它组分不变，某热力学函数随其物质的量 n_B 的变化率称为化学

$$\begin{aligned}\mu_B &= \left(\frac{\partial U}{\partial n_B} \right)_{S, V, n_C (C \neq B)} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_B} \right)_{S, p, n_C (C \neq B)} \\ &= \left(\frac{\partial A}{\partial n_B} \right)_{T, V, n_C (C \neq B)} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C (C \neq B)}\end{aligned}$$

势。

9. 阴极与阳极

答：阴极：发生还原作用的极（或得到 e）称为阴极；阳极：发生氧化作用的极（或失去 e）称为阳极。

10. 物理吸附与化学吸附

答：物理吸附具有如下特点：

1. 吸附力是由固体和气体分子之间的范德华引力产生的，一般比较弱。
2. 吸附热较小，接近于气体的液化热，一般在几个 kJ/mol 以下。
3. 吸附无选择性，任何固体可以吸附任何气体，当然吸附量会有所不同。
4. 吸附稳定性不高，吸附与解吸速率都很快。
5. 吸附可以是单分子层的，但也可以是多分子层的。
6. 吸附不需要活化能，吸附速率并不因温度的升高而变快。

总之：物理吸附仅仅是一种物理作用，没有电子转移，没有化学键的生成与破坏，也没有原子重排等。

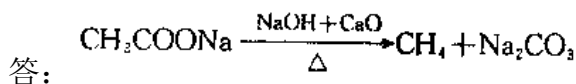
化学具有如下特点：

1. 吸附力是由吸附剂与吸附质分子之间产生的化学键力，一般较强。
2. 吸附热较高，接近于化学反应热，一般在 40 kJ/mol 以上。
3. 吸附有选择性，固体表面的活性位只吸附与之可发生反应的气体分子，如酸位吸附碱性分子，反之亦然。
4. 吸附很稳定，一旦吸附，就不易解吸。
5. 吸附是单分子层的。
6. 吸附需要活化能，温度升高，吸附和解吸速率加快。

总之：化学吸附相当与吸附剂表面分子与吸附质分子发生了化学反应，在红外、紫外-可见光谱中会出现新的特征吸收带。

二、简答题(50 分，每题 5 分)

1. 某学生在实验室中，将醋酸钠与碱石灰一起加热，发现在此过程中有气体逸出，试写出该过程可能发生的化学反应方程？(5')



2. 在胶体中，若胶粒为带状、层状或棒状的，则流动性较差，易产生触变现象，试简述触变的含义，并举例说明？(5')

答：触变：从稀释流动状态到稠化的凝聚状态之间往往还有一个介于二者之间的中间状态。例如：触变就是泥浆静止不动时似凝固体，一经扰动或摇动，凝固的泥浆有重新获得流动性。如再静止又重新凝固，这样可重复无数次。触变是一种凝胶体与溶胶体之间的可逆转化过程。

3. 在实际化学反应中，由于缺乏反应速率常数数据，故常常在考虑温度对

反应速率影响时采用范霍夫近似规律，试问范霍夫近似规律的含义？(5')

答：范霍夫根据大量的实验数据总结出一条经验规律：温度每升高 10 K，反应速率近似增加 2~4 倍。这个经验规律可以用来估计温度对反应速率的影响。

4. 等含量规则和定比例规则是在相图分析中的重要规则，试简述等含量规则和定比例规则的含义？(5')

答：等含量规则：平行于浓度三角形某一边的直线上的各点，其第三组分的含量不变。

定比例规则：从浓度三角形某角顶引出之射线上各点，另外二个组分含量的比例不变。图 4-3 中 CD 线上各点 A, B, C 三组分的含量皆不同，但 A 与 B 含量的比值是不变的，都等于 BD : AD。

5. 简述朗缪尔单分子层吸附理论的基本假设，并根据基本假设推导出吸附

$$\text{等温式 } \theta = \frac{bp}{1+bp} \text{。 (5')}?$$

答：(1)吸附是单分子层的；(2)吸附剂表面是均匀的；(3)被吸附分子间无相互作用；(4)吸附和解吸可建立动态平衡。

根据假设可推导：

$$\text{设 } \theta = \frac{\text{被吸附气体覆盖的固体表面积}}{\text{固体总表面积}}$$

$$\text{则吸附速率 } v_a = k_1 p_a (1 - \theta) ; \text{ 解吸速率 } v_d = k_{-1} \theta \text{。}$$

$$\text{当吸附达平衡时, } v_a = v_d, \text{ 即 } k_1 p_a (1 - \theta) = k_{-1} \theta$$

$$\text{令 } b = \frac{k_1}{k_{-1}}, \text{ 代入移项整理得: } \theta = \frac{bp}{1+bp}$$

6. 在材料的烧结致密化过程中，扩散是一种常见的现象，而 Fick 第一和第二定律是描述扩散的基本定律，试简述 Fick 第一和第二定律的含义？(5')

答：Fick 第一定律： $\frac{dm}{dt} = -DA \frac{dc}{dx}$ ；式中 D 为扩散系数，其物理意义为：单位浓度梯度、单位时间内通过单位截面积的质量。A:AB 截面积

$$\text{Fick 第二定律: } \frac{dc}{dt} = \frac{DA \left[\frac{d}{dx} \left(\frac{dc}{dx} \right) dx \right]}{A dx} = D \frac{d^2 c}{dx^2}; \text{ 式中 D 为扩散系数, A:AB 截面积}$$

7. 什么是表面张力和表面能？在固态下和液态下这两者有何差别？

答：表面能：在 T、P、n(组分)不变时，每增加一个单位的表面积时，体系

自由焓的增值。表面张力：将表面增大一个单位面积所需作的功。

对于液体因不承受剪应力，外力所做的功表现为表面积的扩展。因而表面能与表面张力的单位及数量都是相同的。

固体因能承受剪切应力，外力的作用除了表现为表面积的增加外，有一部分变成塑性形变，因此，固体的表面能与表面张力不等。

8. 若在水中加入少量乙醇，四个依数性质将发生怎样变化？若加入 NaCl，则又会发生怎样的变化？

答：由于乙醇是挥发性溶质，故溶液蒸气压不再依数降低，沸点不再升高，但溶剂蒸气压仍依数降低，凝固点降低与渗透压的依数性不变。加入 NaCl 后，由于它在水中解离成离子，溶质质点数大于溶质分子数，依数性将出现正偏差。

9. 现在高温难熔的碳化物、氮化物、硅化物等材料由一种新型的合成法——自蔓延高温合成法来合成，试简述自蔓延高温合成法的基本原理及基本特点？(5')

答：(1) 合成反应温度高。反应温度一般在 2000—4000℃，除起动反应外，一般不需要外部热源，因而节省能源，工艺经济。

(2) 活性大、SHS 法反应迅速（一般在几秒~几十秒内完成），合成过程中温度梯度大，产品中极有可能出现缺陷集中相与亚稳相，产物活性大大提高。从理论上说，易于进一步烧结致密化。

(3) 产品纯度高。在合成反应时，物料在瞬间达到极高的温度，可使原料中的有害杂质挥发逸出，而粉料表面的氧化膜也被还原，因而可以制得高纯度产品。

(4) 工艺简便，实用性大。SHS 法适用于制备多种陶瓷材料、陶瓷基复合材料、金属陶瓷复合材料以及金属化合物等各类无机材料。

SHS 法所采用的原料昂贵，且大多数原料为金属粉末，易燃、易爆、有毒，需有特殊的安全措施保存，在使用中要特别注意。但 SHS 法制备的材料性能优异，又有许多常规方法无法实现的特点，因而已在许多技术领域中有广泛的应用，并且有着巨大的发展前景。

10. 化学气相沉积(CVD)法是功能薄膜制备中经常采用的一种方法，试简述 CVD 法的基本原理和特点？(5')

答：基本原理：利用气态物质在一固体表面上进行化学反应，生成固态沉积物的过程。

基本特点：

(1) 反应剂被携带气体引入反应器后，在基体材料表面附近形成边界层，然后在主气流中的反应剂越过边界扩散到材料表面。

(2) 反应剂被吸附在基体材料表面，并进行化学反应。

(3) 化学反应生成的固态物质，即所需要的沉积物，在基体材料表面成核，生长成薄膜。

(4) 反应后的气相产物离开基体材料表面，扩散回边界层，并随输运气体排出反应室。

三、以氧气作为氧化剂，氢气作为燃料所组成的燃料电池，试写出该燃料电池电动势的表达式？若改变溶液的 pH 值，该燃料电池的电动势如何变化？另外，采取什么措施可以提高燃料电池的电动势？(10')

答：
$$E(O_2, H_2O) = 1.229 \text{ V} + \frac{RT}{4F} \ln\left(\frac{p_{O_2}}{p^\ominus}\right) - 0.0592 \text{ pH}$$

$$E(H^+, H_2) = -\frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{p_{H_2}}{p^\ominus}\right) - 0.0592 \text{ pH}$$

因两者的斜率相同，仅是截距不同，所以是一组平行线，平行线之间的距离就是该燃料电池的电动势，其值与 pH 无关。

氧气和氢气压力越高，组成的电池电动势越大，反应趋势也越大。

四、在 298.15 K 及 p^\ominus 的条件下，将一可逆电池短路，使有 1 F(即 96500 $C \cdot mol^{-1}$) 的电量通过，电池此时放出的热量恰为该电池可逆操作时所吸收热量的 43 倍。在此条件下，该电池电动势的温度系数为 $1.4 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot K^{-1}$ 。(20')

(1) 求该电池反应的 $\Delta_r S_m$ 、 $\Delta_r H_m$ 、 $\Delta_r G_m$ 、 Q_r ？

(2) 求该电池在 298.15 K 及 p^\ominus 的条件下的电动势？

答：(1) 可逆电池短路相反应直接进行 $Q_r \neq \Delta_r H$

$$\Delta_r S_m = zF \left(\frac{\partial E_{MF}}{\partial T} \right)_F = (1 \times 96485 \times 1.4 \times 10^{-4}) J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} = 13.5 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

$$Q_r = T \Delta_r S_m = (298 \times 13.5) = 4026 J \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r H_m = -43 Q_r = -43 \times 4026 J \cdot mol^{-1} = -17118 J \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r G_m = \Delta_r H_m - T \Delta_r S_m = (-17118 - 4026) J \cdot mol^{-1} = -177.144 kJ \cdot mol^{-1}$$

$$(2) \quad E_{MF}(25^\circ C) = -\frac{\Delta_r G_m}{zF} = \left[-\frac{(-177144)}{96485} \right] V = 1.836 V$$

五、 实际气体和理想气体发生偏差的主要原因是什么？在范德华方程中对它们是如何考虑的？范德华方程适用于何种情况下的实际气体？(10')

答：实际气体与理想气体发生偏差的原因，主要是实际气体分子具有一定体积、且分子间有一定的作用力。而理想气体则是自由地、无规则地运动着的弹性分子球的集合体，是无体积的质点，分子间无作用力。可把引起偏差的分子间力归结为体积因素和引力因素。

范德华方程：

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \quad (1)$$

理想气体状态方程：

$$pV_m = RT \quad (2)$$

考虑实际气体分子本身存在体积，自由活动空间减少，1 mol 实际气体自由活动的空间为 $(V_m - b)$ ，相当于理想气体方程中的 V_m ， b 为分子本身体积有关的修正项。又由于实际气体分子间存在引力，气体分子施于器壁的压力要比忽略引力(即理想气体情况)时小。这个差额叫做压力 p_i 。这样，气体施于器壁的压力应等于

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - p_i \quad (3)$$

而分子间力所产生的内压力 p_i 和体积的平方成反比：

$$p_i \propto \frac{1}{V_m^2}$$

$$\text{或 } p_i = \frac{a}{V_m^2}$$

代入式(3)得

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$

即为范德华方程式，式中 a 为分子间引力的校正因素项。

范德华方程适用于中压范围的实际气体。

六、 某学生进行 $K_2O - CaO - SiO_2$ 系统试验，某日下午用高温炉熔融由 K_2O 、

CaO 和 SiO_2 配合均匀的混合料。到傍晚，配合料已呈完全熔融状态，正在高温时，由于停电，高温炉在夜间缓慢自然冷却。第二天，该生由于好奇，将已冷却在高温炉中的试样作 x 射线分析，所得结果使他大惑不解，因为他发

现试样中存在五种矿物晶相： $\beta\text{-CaSiO}_3$ 、 $2\text{K}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ 、 $2\text{K}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2$ 、 $\text{K}_2\text{O}\cdot 3\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2$ 、 $\text{K}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2$ ，请你帮他解决以下问题：(20')

- (1) 为什么试样中存在的晶相多于三个？
- (2) 原始配料的组成点在哪个副三角形内？
- (3) 电源停电前，高温炉已达到的(最低)温度是多少摄氏度？
- (4) 在分析 x 射线图谱时，这位学生开始认为有 $\text{K}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 晶相存在的可疑迹象，但经过考虑后，确认该晶相是不会从试样中析晶的。他为什么能得出这个结论？

答：

(a)当系统的液相组成相当于四相无变点时，系统自由度等于零，如果系统处于平衡状态，冷却析晶过程将于此点结束。但当系统的平衡状态被破坏，同时液相组成所在的无变点属转熔性质，这样会出现转熔物相回吸不完全情况（转熔回吸相被析出物相所包裹，或是转熔回吸反应来不及进行），宏观上形成了在系统中消失了该物相，自由度升值为1。由于系统中还留有液相，析晶过程继续进行（可称为非平衡析晶过程），液相组成点即离开原无变点沿着界线向另一个无变点移动，没有回吸完的物相因此而留存于系统中。这就是获得的相多于三个的原因。

(b)查阅 $\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系统相图，根据试样中所存在的五种物相，知道存在有下列三个无变点：

点	晶 相	温 度	性 质
点(1)	$\beta\text{-CS-KC}_2\text{S}_6\text{-KC}_3\text{S}_6$	约1010℃	双转熔点
点(2)	$\beta\text{-CS-KC}_3\text{S}_6\text{-K}_2\text{CS}_6$	约945℃	单转熔点
点(3)	$\beta\text{-CS-K}_2\text{CS}_6\text{-K}_3\text{CS}_3$	<850℃	低共熔点

当某个组成的熔融液体，被冷却而经过无变点(1)进行非平衡析晶，回吸反应不完全，使系统中余留下 KC_2S_6 物相。液相组成随着温度的下降而沿界线移动变化到达点(2)，该无变点具单转熔性质，由于平衡状态被破坏，回吸晶相 KC_3S_6 没有被转熔完，液相组成点就离开点(2)而向点(3)移动。点(3)是低共熔点，结晶过程必然在此点上结束，获得最后三个物相。加上由于非平衡析晶而留下的两个晶相，前后共计得到了五种物相。以上所述，对题(a)的所问又作了补充。

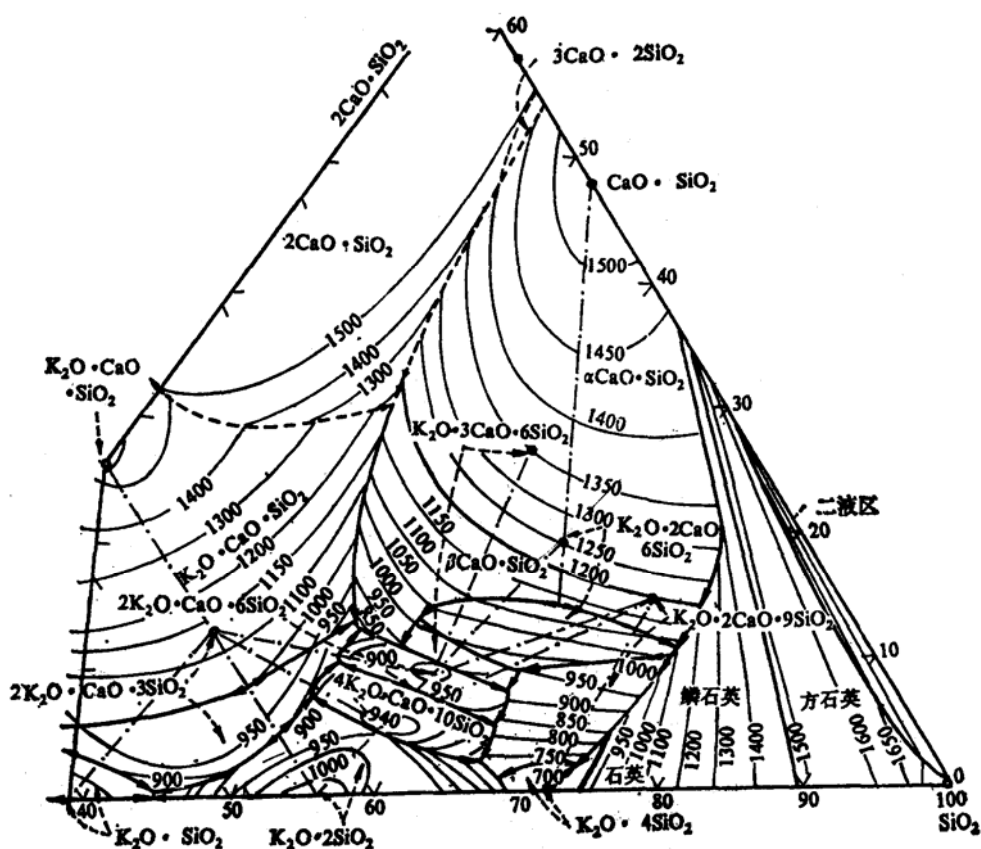
对经过点(1)和点(2)进行的非平衡析晶路线、最后结束析晶过程于点(3)的讨论，则初始组成所在范围可得出下述结论：

1. 最小范围是在 $\beta\text{-CS-KC}_2\text{S}_6\text{-KC}_3\text{S}_6$ 副三角形内并且须在无变点(1)和 KC_3S_6 组成点连接线(延长线)以上区域(含连接线)。

2. 最大范围的三角形应由下列三条线相交构成：无变点(1)和 $\beta\text{-CS}$ 组成点的连接线；无变点(1)和 KC_3S_6 组成点连接线(包括延长线)； $\beta\text{-CS-KC}_2\text{S}_6$ 连线(其中一段)。

(c)断电前的炉内运行最低温度必须高于无变点(1)的温度 1010°C 。

(d)无变点(3)是 $\text{K}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ 三元系统中某局部系统(包括 $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 在内)的最低共熔点，也是最终液相组成点。也就是说，本次实验所配合的初始组成试料熔体，无论在非平衡冷却析晶过程或是平衡析晶过程，从来没有经过有 KCS 共存的无变点。所以可肯定析出的物相中不会有 KCS 的存在。



$\text{K}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ 系统相图