

南京大学二〇〇五年攻读硕士学位研究生入学考试试题(三小时)

考试科目名称及代码 材料化学

适用专业: 材料化学

注意:

1. 所有答案必须写在“南京大学研究生入学考试答题纸”上, 写在试卷和其他纸上无效;
2. 本科目允许使用普通计算器。

一、 填空题(30 分)

1. 有机分子中的电子效应包括 (1) 诱导效应 (2) 共轭效应 (3) 超共轭效应。
2. 合成高分子反应历程的三个阶段: (1) 链的引发 (2) 链的增长 (3) 链的终止。
3. 在  $AgI$  溶胶的制备过程中, 如果  $AgNO_3$  过量, 则胶粒吸附  $Ag^+$  离子, 胶粒带 正; 如果  $KI$  过量, 则胶粒吸附  $I^-$  离子, 胶粒带 负 电。
4. 若在一个反应体系中加入催化剂, 则下列物理量是否改变, 平衡常数  $K$  不变, 反应速率常数  $k$  改变,  $\Delta G$  不变,  $\Delta S$  不变,  $\Delta H$  不变,  $E$  改变。
5. 写出下列常见高分子简写的中文名称:  $ABS$  树脂 丙烯腈-苯乙烯共聚物,  $PE$  聚乙烯,  $PVC$  聚氯乙烯,  $PVA$  聚乙烯醇。
6. 金属防腐的电化学保护法有 (1) 阴极保护 (2) 阳极保护
7. 胶体中的电动现象为: 电泳, 电渗, 沉降电势, 流动电势。
8. 凝聚系统相图的测定方法为 淬冷(静态)法, 热分析(动态)法。
9. 向 150 ml 0.2 mol/L 的  $NH_3$  水溶液中加入 450 ml 水, 才能使离解分子的百分数增至原来的二倍。
10. 某反应在 320 K 时进行需 10 min。若降温到 280 K, 为了达到相同的反应程度, 需 160 min。

## 二、 选择题(40 分)

1. 热力学第一定律的数学表达式  $\Delta U = Q - W$  只适用于 (A)
- (A) 封闭体系;  
(B) 理想气体;  
(C) 孤立体系;  
(D) 敞开体系。
2. 对于理想气体, 下列关系中哪个是不正确的? (D)
- (A)  $(\frac{\partial U}{\partial T})_T = 0$  ;  
(B)  $(\frac{\partial H}{\partial p})_T = 0$  ;  
(C)  $(\frac{\partial U}{\partial p})_T = 0$  ;  
(D)  $(\frac{\partial U}{\partial T})_V = 0$  。
3. 非理想气体绝热可逆压缩过程的  $\Delta S$ : (B)
- (A) 小于 0;  
(B) 等于 0;  
(C) 大于 0;  
(D) 无法判断。
4. 将高表面能的组分加入到低表面能的组分中, 则前者在表面层的浓度将 (C) 体积内部浓度。
- (A) 大于;  
(B) 等于;  
(C) 小于;  
(D) 无法确定。
5. 某化学反应其反应物消耗  $\frac{3}{4}$  所需的时间是它消耗掉  $\frac{1}{2}$  所需时间的 2 倍, 则反应的级数为: (B)
- (A) 零级;  
(B) 一级;  
(C) 二级;  
(D) 三级。

6. 高聚物在常温下处于以下哪种状态: (A)  
(A) 固态或液态  
(B) 固态或气态  
(C) 固态, 液态或气态  
(D) 液态或气态
7. 在 298 K 时气相反应  $A + B = 2C + D$ , 当到达平衡时, 应有 (B)  
(A)  $K_p = 1$ ;  
(B)  $K_p > K_c$ ;  
(C)  $K_p < K_c$ ;  
(D)  $K_p = K_c$ 。
8. 当分散相粒子具有晶体结构时, 用凝聚法制备胶体须掌握的条件是(D)  
(A) 结晶的溶解度大, 溶液的过饱和度小;  
(B) 结晶的溶解度小, 溶液的过饱和度大;  
(C) 结晶的溶解度大, 溶液的过饱和度大;  
(D) 结晶的溶解度小, 溶液适度过饱和。
9. 在电解质溶液中, 正离子的迁移数与负离子的迁移数之和是 (B)  
(A) 大于 1;  
(B) 等于 1;  
(C) 小于 1;  
(D) 无法确定。
10. 氯仿和丙酮形成的非理想溶液, 在 T K 时测得总蒸气压为 29.40 kPa, 蒸气中丙酮的摩尔分数为  $y_2 = 0.818$ , 而该温度时纯氯仿的饱和蒸气压为 29.57 kPa, 则在溶液中氯仿的活度  $a_1$  应为 (C)  
(A) 0.183;  
(B) 0.823;  
(C) 0.181;  
(D) 0.813。

### 三、简答题(40 分)

1. 若在实验室中, 需要 C 原子数为奇数或 C 原子数为偶数的烷烃, 采用何种方法制备? 并写出反应方程? (5')

实验室，让卤代烷在乙醚溶液中与金属钠反应可以方便地得到偶数个碳的烷烃。

在卤代烷的无水乙醚溶液中加入金属镁，然后再让其与水反应则可以得到与卤代烷相同碳原子数的烷烃。

让羧酸盐与碱石灰一起加热，则得到比原来的羧酸盐少一个碳原子的烷烃。

## 2. 设计一个实验，如何准确求得气体物质的准确分子量？(5')

采用外推法。由  $M = \left(\frac{\rho}{p}\right)_{p \rightarrow 0} \times RT$  ( $\rho$  为气体密度) 计算。

## 3. 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？(5')

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。

## 4. 一些金属在空气中氧化时，其氧化层厚度随时间的增长服从抛物线规律，这是为什么？从动力学角度看，应属于几级反应？(5')

答：这些金属的氧化速率受到扩散控制，即取决于空气中的氧通过氧化层向金属表面的扩散速率。说明扩散速率的 Fick 第一定律是：

$$\frac{dm}{dt} = -DA \frac{dc}{dx}$$

式中  $m$  为物质的质量， $t$  为时间， $D$  是扩散系数， $A$  是扩散面积， $c$  为浓度， $x$  为扩散方向上的距离。

在一定条件下， $D$ 、 $A$  为常数；设氧化层厚度为  $y$ ，当扩散达到稳态时，

$$-\frac{dc}{dx} = \frac{\Delta c}{y}, \text{ 因为 } dc \text{ 与 } dx \text{ 符号相反, } -\frac{dc}{dx} \text{ 为正数, } \frac{\Delta c}{y} \text{ 也取正数. } \Delta c \text{ 是氧化}$$

层两边氧的浓度差，等于空气中氧的浓度减去氧化层跟金属表面接界处氧的浓度，后者趋近于零，因此  $\Delta c$  也可看作常数。

氧化过程的速率受扩散控制，氧化层厚度的增长速率与扩散速率成正比，所

$$\text{以 } \frac{dy}{dt} = k' \frac{dm}{dt} = k' DA \frac{\Delta c}{y} = ky^{-1}$$

式中  $k = k' DA \Delta c$ ，在一定条件下为常数。对此式积分便得

$$y^2 = 2kt$$

因为  $t=0$  时， $y=0$ ，所以积分常数为零。

上述结果说明了氧化层厚度增长服从抛物线规律，氧化过程属于负一级反应。此负级数反应说明：生成物对反应有阻抑作用，致使反应对生成物的级数为负。

#### 5. 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？(5')

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。

#### 6. 目前在纳米材料的制备中，水热合成法是一种应用比较广泛的一种方法，试述水热合成法的基本原理？(5')

答：水热合成是指在高温( $100 \sim 1000^\circ\text{C}$ )和高压( $10 \sim 100\text{MPa}$ )条件下，利用溶液中物质化学反应进行的合成。水热条件下，水可作为一种化学组分起作用并参与反应，既是溶剂又是矿化剂，同时还可以作为压力的传递介质、水热合成的总原则是保证反应物料处于高的反应活性状态。从化学反应的热力学可知，使反应物料处于高的活性态，实际上是要尽量增大反应的  $\Delta G$  ( $\Delta G = \Delta H - \Delta S$ )，使该反应物具有更大的反应自由度，从而有机会获得尽可能多的各种热力学介稳定态。从反应动力学历程来看，起始反应物的高活性意味着自身处于较高的能态。因而能在反应中克服较小的活化势垒。

需注意：安全问题，装满度 $<60$ 。水的三相点： $374^\circ\text{C}$ ，在  $374^\circ\text{C}$ ，水的密度为  $0.333\text{ g/cm}^3$ 。

#### 7. 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')

(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。

8. 某同学以  $\text{ZnCl}_2$  水溶液为电镀液，用 Pt 作电极，在阴极上电镀 Zn 的试验时，发现在阴极上不断有气泡冒出，但无 Zn 析出，试替他分析产生这种现象的原因？并试解决他所面对的难题——在阴极上电镀 Zn 镀层？(5')

四、 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')

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

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

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。

五、 The Joule Thomson coefficient is given by the relation:  $\mu_{J-T} = -\frac{1}{C_p}(\frac{\partial H}{\partial p})_T$ ,

derive this expression with the help of cyclic rule:  $\left[ (\frac{\partial x}{\partial y})_z (\frac{\partial y}{\partial z})_x (\frac{\partial z}{\partial x})_y = -1 \right]$ . (10')

由  $H$ 、 $p$ 、 $T$  得：

$$(\frac{\partial H}{\partial p})_T (\frac{\partial p}{\partial T})_H (\frac{\partial T}{\partial H})_p = -1$$

现有

$$\mu_{J-T} = (\frac{\partial T}{\partial p})_H, \text{ 而 } C_p = (\frac{\partial H}{\partial T})_p$$

将此二式代入(1)式中，

$$\text{得到 } (\frac{\partial H}{\partial p})_T (\frac{1}{\mu_{J-T}}) (\frac{1}{C_p}) = -1$$

$$\text{或 } \mu_{J-T} = -\frac{1}{C_p} (\frac{\partial H}{\partial p})_T$$

六、 在高温将某金属熔于  $Al_2O_3$  基片上：(10')

(1) 若  $Al_2O_3$  的表面能估计为  $1 \text{ J/cm}^2$ ，此熔融金属的表面能以之相似，界面能估计为  $0.3 \text{ J/cm}^2$ ，问接触角为多少？

(2) 若液相表面能只有  $Al_2O_3$  的一半，而界面能是  $Al_2O_3$  表面张力的两倍，试估计接触角的大小。

$$(1) \because \cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}$$

$$\therefore \theta = \cos^{-1} \left( \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \right) = \cos^{-1} \left( \frac{1 - 0.3}{1} \right) = \cos^{-1}(0.7) = 45^\circ 34'$$

$$(2) \because \cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}$$

$$\therefore \theta = \cos^{-1} \left( \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \right) = \cos^{-1} \left( \frac{\gamma_{SV} - 2\gamma_{SV}}{\frac{1}{2}\gamma_{SV}} \right) = \cos^{-1}(-2) \text{ (不可能)}$$

虽然  $\theta$  值无法求得，但可估计接触角已达  $180^\circ$ ，说明金属液相与  $Al_2O_3$  相互之间不接触。

七、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')

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

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

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。



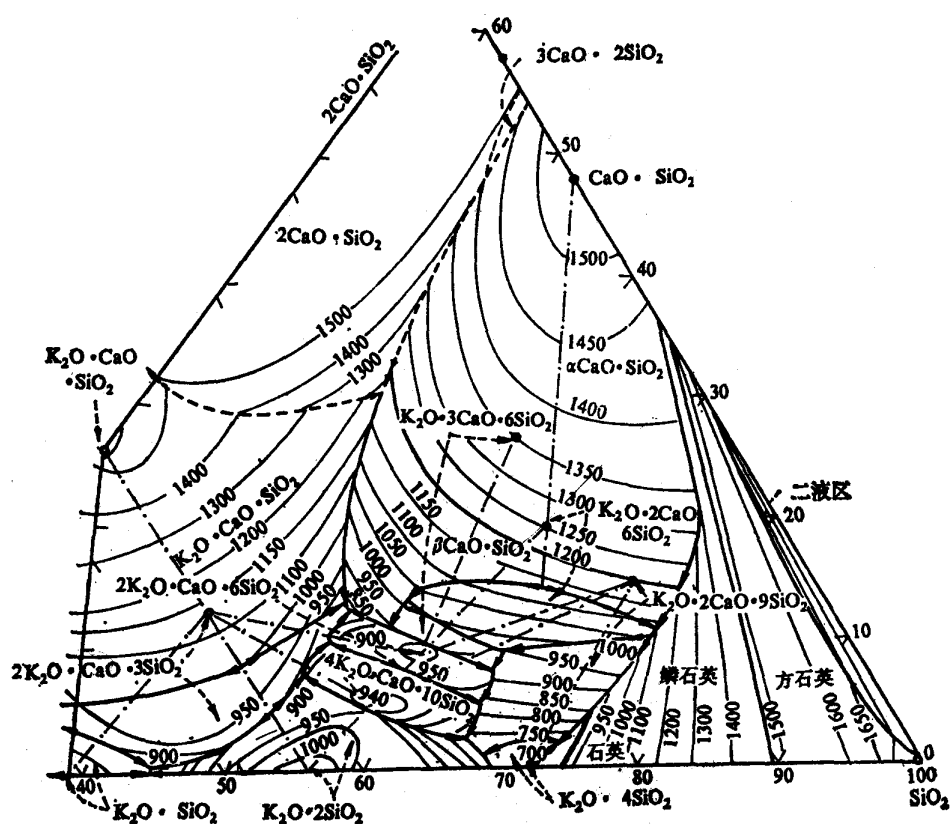
氧气和氢气压力越高，组成的电池电动势越大，反应趋势也越大。

八、 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  $K_2O$ 、

$\text{CaO}$  和  $\text{SiO}_2$  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: (10')

- (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  $K_2O \cdot CaO \cdot SiO_2$  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?



### $K_2O-CaO-SiO_2$ 系统相图

(1) 当系统的液相组成相当于四相无变点时，系统自由度为零，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