

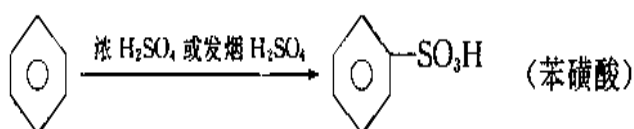
南京大学 2010 年攻读硕士学位研究生入学考试试题 B 卷(三小时)

3. 原子量: Li:6.941, Ni:58.6934, Co:58.9332, Mn:54.938, O:15.999; 电子电量: $1.6022 \times 10^{-19} \text{ C}$

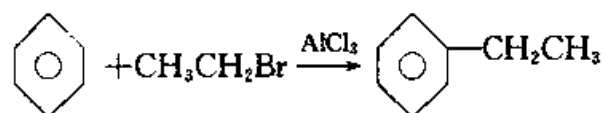
一、 名词解释(40 分, 每题 4 分)

1. 磺化反应和烷基化反应

苯与浓硫酸(98%以上)作用, 环上的氢被磺酸基($-\text{SO}_3\text{H}$)取代, 生成苯磺酸的反应称为磺化反应。



苯与卤代烷在无水三氯化铝催化下反应, 苯环上的氢被烷基取代, 生成烷基苯的反应称为傅瑞德-克拉夫茨(Friedel-Crafts)烷基化反应。



2. 极性相近原则与溶度参数原则

极性大的高聚物可溶于极性大的溶剂, 极性小的高聚物可溶于极性小的溶剂, 溶质和溶剂的极性越相近, 二者就越易互溶, 这就是极性相近原则。例如, 天然橡胶、丁苯橡胶等非极性高聚物能溶于苯、石油醚、己烷等烃类非极性溶剂; 聚甲基丙烯酸甲酯(有机玻璃)等极性高聚物能很好地溶于极性溶剂丙酮, 聚乙烯醇等强极性高聚物能溶解于强极性的水中。

一般地, 如果高聚物与溶剂的溶度参数之差绝对值小于 1.5 时, 便可能很好地溶解, 而且溶质与溶剂的溶度参数越接近或相等, 则可能溶解得越好。这就是溶度参数相近原则。

3. 玻璃化温度与粘流温度

T_g 是玻璃态与高弹态相互转化的温度, 称为玻璃化温度。

当温度再逐渐升高到超过 T_f 时, 形变又急剧呈直线上升, 实际上就是能任意发生形变, 这就是材料的粘流态。 T_f 是高弹态与粘流态相互转化的温度, 称为粘流温度。

4. 卡诺循环与卡诺定理

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。这种循环称为卡诺循环。

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。

5. 重心规则与重心原理

重心规则用于判断无变点性质。“如无变点处于其相应副三角形的重心位, 则该无变点为低共熔点; 如无变点处于其相应副三角形的交叉位(边侧),

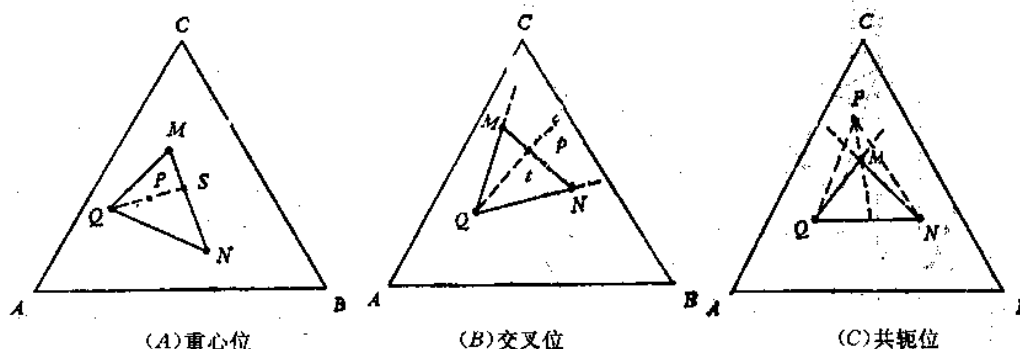
则该无变点为单转熔点；如无变点处于其相应副三角形的共轭位(角顶),则该无变点为双转熔点。”所谓相应的副三角形，指与该无变点液相平衡的三个晶相组成点连成的三角形。

处于平衡的四相组成设为 M, N, P, Q。这四个相点的相对位置可能存在下列三种配置方式：

(1)P 点处在 $\triangle MNQ$ 内部；根据杠杆规则，M 与 N 可以合成 S 相，而 S 相与 Q 相可以合成 P 相，即 $M+N=S$, $S+Q=P$ ，因而 $M+N+Q=P$ ，表明 P 相可以通过 M, N, Q 三相合成而成，或反之，从 P 相可以分解出 M, N, Q 三相。P 点所处的这种位置，叫做重心位。

(2)P 点处于 $\triangle MNQ$ 某条边(如 MN)的外侧，且在另二条边(QM, QN)的延长线范围内。根据杠杆规则， $P+Q=t$, $M+N=t$ ，因而 $P+Q=M+N$ ，即从 P 和 Q 二相可以合成 M 和 N 相，或反之，从 M, N 相可以合成 P, Q 相。P 点所处的这种位置，叫做交叉位。

(3)点处于 $\triangle MNQ$ 某一角顶(如 M)的外侧，且在形成此角顶的二条边(QM、NM)的延长线范围内。此时，运用二次杠杆规则可以得到 $P+Q+N=M$ 即从 P, Q, N 三相可以合成 M 相，按一定比例同时消耗 P, Q, N 三相可以得到 M 相。P 点所处的这种位置，叫做共轭位。



6. 单转熔点与双转熔点

如无变点处于其相应副三角形的交叉位(边侧),则该无变点为单转熔点；如无变点处于其相应副三角形的共轭位(角顶),则该无变点为双转熔点。

凡属单转熔点，二条界线的温降箭头指向它，另一条界线的温降箭头则背向它。被回吸的晶相是温降箭头指向它的两条界线所包围的初晶区的晶相)。因为从该无变点出发有二个温度升高的方向，所以单转熔点又称“双升点”。凡属双转熔点，只有一条界线的温降箭头指向它，另二条界线的温降箭头则背向它，所析出的晶体是温降箭头背向它的二条界线所包围的初晶区的晶相。因为从该无变点出发，有二个温度下降的方向，所以双转熔点又称“双降点”。

7. 离子电迁移率与离子迁移数

$$r_+ = U_+ (dE/dl)$$

$$r_- = U_- (dE/dl)$$

式中 dE/dl 为电位梯度，比例系数 U_+ 和 U_- 分别称为正、负离子的电迁移率，又称为离子淌度 (ionic mobility)，即相当于单位电位梯度时离子迁移的速率。它的单位是 $m^2 \cdot s^{-1} \cdot V^{-1}$ 。

把离子 B 所运载的电流与总电流之比称为离子 B 的迁移数 (transference number)

用符号 t_B 表示。 $t_B \stackrel{\text{def}}{=} \frac{I_B}{I}$

8. 外电位与内电位

外电位 Ψ : 把单位正电荷在真空中从无穷远处移到离表面 10^{-4}cm ($1\ \mu\text{m}$)处所作的电功, 可以测量。

表面电势 X : 从 10^{-4}cm 将单位正电荷通过界面移到物相内部所作的功。无法测量。

内电位 Φ : $\Phi = \Psi + X$, 无法测量。

9. 流动电势与沉降电势

胶粒在重力场作用下发生沉降, 而产生沉降电势; 带电的介质发生流动, 则产生流动电势。这是因动而产生电。

10. 双电层

Gouy 和 Chapman 认为, 由于正、负离子静电吸引和热运动两种效应的结果, 溶液中的反离子只有一部分紧密地排在固体表面附近, 相距约一、二个离子厚度称为紧密层;

另一部分离子按一定的浓度梯度扩散到本体溶液中, 离子的分布可用玻兹曼公式表示, 称为扩散层。

双电层由紧密层和扩散层构成。移动的切动面为 AB 面。

在扩散双电层模型中, 切动面 AB 与溶液本体之间的电位差为 ζ 电位;

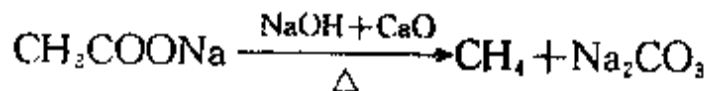
二、简答题(50 分, 每题 5 分)

1. 若在实验室中制备奇数个碳的烷烃, 可采用哪些方法, 举例并写出其反应方程式? (5')

答: 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。

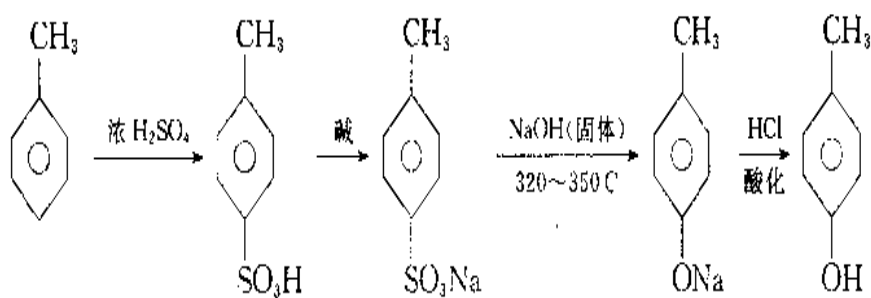


让羧酸盐与碱石灰一起加热, 则得到比原来的羧酸盐少一个碳原子的烷烃。



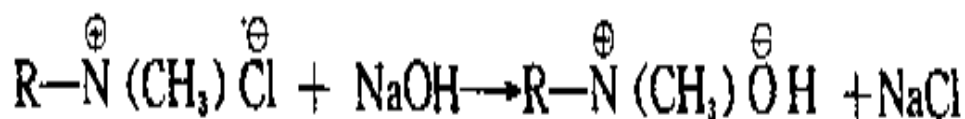
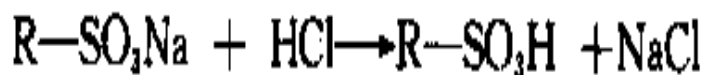
2. 酚是一种重要的化工原料, 试以甲苯为原料, 采用合适的工艺路线, 制备对甲基苯酚, 写出其反应方程式? (5')

答: 酚的制备方法有苯磺酸盐碱熔法、卤代苯水解法等。例如对甲基苯酚的制备可用反应式表示为(苯磺酸盐碱熔法):



3. 离子交换树脂是一种常见的功能高分子材料，若在实际中遇到离子交换树脂失效，如何再生阴阳离子交换树脂，写出必要的化学反应式？并简述离子交换的过程？(5')

答：当上述离子交换进行到一定程度以后，就不能再进行交换了，这称为树脂失效。失效的树脂当然也就不能再使用了；必须对其处理，使其重新获得交换能力方可再使用。这个处理过程称为再生。阳离子交换树脂一般用稀盐酸或稀硫酸处理，阴离子交换树脂一般以稀氢氧化钠处理，实际上就是离子交换过程的逆反应，使积累在树脂上的阴、阳杂质离子转移至处理液中带走。其反应可表示为：



再生效果与再生剂(稀酸或稀碱)的用量和浓度、再生时间、再生温度等因素有关。再生剂用量为理论量的 4 倍时交换能力一般可恢复 80% 以上，再提高用量意义不大。当用盐酸为阳离子交换树脂再生剂时，浓度一般为 4%~6%；以氢氧化钠为阴离子交换树脂再生剂时，浓度一般为 5%~10%。再生剂与树脂的接触时间一般为 30~60 分钟，再生温度一般都控制在 40℃ 以下。一般树脂可再生 2000 次左右。

4. 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。

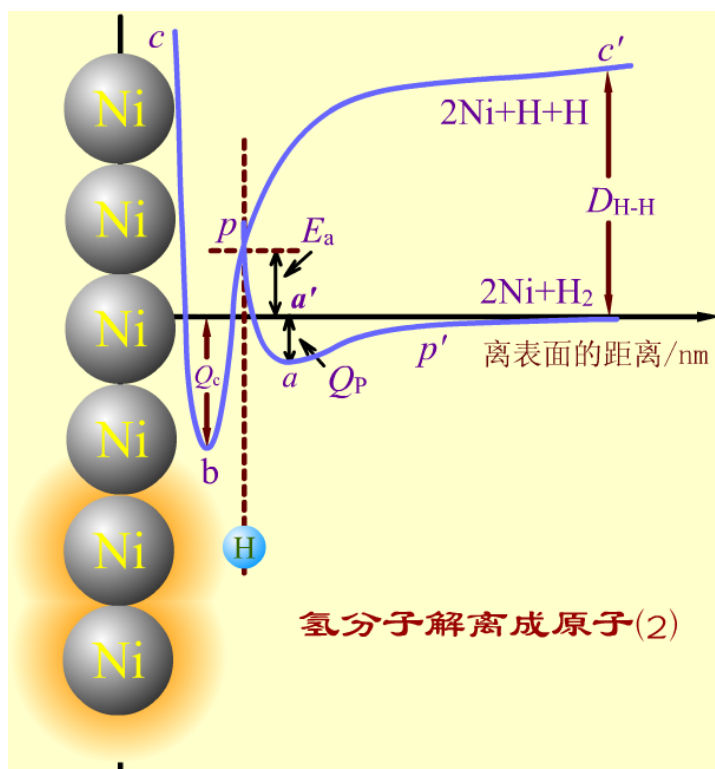
5. 杠杆规则是相图中重要的规则之一，试简述杠杆规则的含义？(5')

答：杠杆规则：这是讨论三元相图十分重要的一条规则，它包括二层含义：①在三元系统内，由二个相(或混合物)合成一个新相时(或新的混合物)，新相的组成点必在原来二相组成点的连线上；②新相组成点与原来二相组成点的距离和二相的量成反比。

6. 试从吸附的观点出发，解释为什么金属 Ni 是一个好的加氢脱氢催化剂？

(5')

答： H_2 分子在 Ni 表面的吸附是在物理吸附过程中，提供一点活化能，就可以转变成化学吸附。★ H_2 分子从 P' 到达 a 点是物理吸附，放出物理吸附热 Q_p ，这时提供活化能 E_a ，使氢分子到达 P 点，就解离为氢原子，接下来发生化学吸附。★这活化能 E_a 远小于 H_2 分子的解离能，这就是 Ni 为什么是一个好的加氢脱氢催化剂的原因。



7. 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，试简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 ΔG ($\Delta G = \Delta H - \Delta S$)，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°C ，在 374°C ，水的密度为 0.333 g/cm^3 。

8. 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。

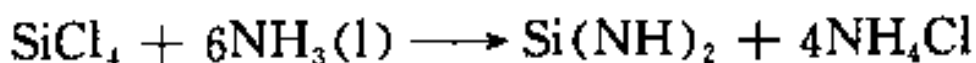
SHS 法所采用的原料昂贵，且大多数原料为金属粉末，易燃、易爆、有毒，需有特殊的安全措施保存，在使用中要特别注意。但 SHS 法制备的材料性能优异，又有许多常规方法无法实现的特点，因而已在许多技术领域中有广泛的应用，并且有着巨大的发展前景。

9. 在功能薄膜的制备中，金属有机化合物化学气相沉积法(MOCVD)是常采用的一种方法，试简述金属有机化合物化学气相沉积法的原理与特点，并举一例说明？(5')

答：金属有机化合物化学气相沉积（MOCVD）是 20 世纪 80 年代发展起来的新技术，是利用金属有机化合物在化学相沉积系统中的热解反应来沉积各种薄膜材料的。由于是利用金属的有机化合物作为参与反应的气体，所以可大大降低反应所需的温度。

10. 在纳米粉料的制备中，常常采用液相界面反应法，试简述液相界面反应法的原理及特点，并举一例说明？(5')

答：将 SiCl_4 的有机溶液与液氨置于密闭的低温容器中，由于密度的差别，有机溶液与液氨之间将形成一定的界面。在界面上将发生如下反应：



经过滤清洗反应副产物 NH_4Cl 及除去有机溶剂后，再将 $\text{Si}(\text{NH})_2$ 加热分解，得到无定形 Si_3N_4 ，最后再经结晶化处理，即可制得高纯超细高 α 相含量的优质 Si_3N_4 晶体粉料。由于采取了低温反应控制反应速率以及有效的洗涤去除反应副产物 NH_4Cl ，所以用这种方法制备的 Si_3N_4 粉料中的 Cl 离子含量很低，其烧结性能及制成材料的性能都很好。为了避免使用低温设备及提高界面反应速率，可以采用常温加压的方法使 NH_3 保持液态。

三、 ZnO 材料研究目前是一个热点，其中研究较多的是 p 型和 n 型的 ZnO 半导体，若想制备出 p 型和 n 型的 ZnO 半导体，采用什么掺杂方法可分别获得 p 型和 n 型的 ZnO 半导体？并写出相应的缺陷方程式？(15')

答：

p 型半导体：

低价阳离子掺杂到 ZnO 中： $\text{K}_2\text{O} \xrightarrow{\text{ZnO}} 2\text{K}'_{\text{Zn}} + \text{V}_\text{O}^\bullet + \text{O}_\text{O}$

低价阳离子掺杂到 ZnO 中: $K_2O \xrightarrow{ZnO} K'_{Zn} + K'_i + O_o$

低价阴离子掺杂到 ZnO 中: $Zn_3N_2 \xrightarrow{ZnO} 3Zn_{Zn} + V_o^{\bullet\bullet} + 2N'_o$

n 型半导体:

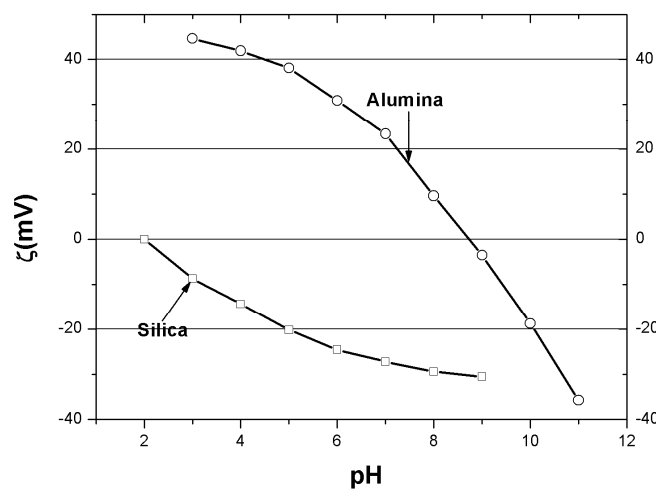
高价阳离子掺杂到 ZnO 中: $ZrO_2 \xrightarrow{ZnO} Zr^{\bullet\bullet}_{Zn} + O_i^{\bullet\bullet} + O_o$

高价阳离子掺杂到 ZnO 中: $ZrO_2 \xrightarrow{ZnO} Zr^{\bullet\bullet}_{Zn} + V_{Zn}^{\bullet\bullet} + 2O_o$

高价阴离子掺杂到 ZnO 中: $ZnCl_2 \xrightarrow{ZnO} Zn_{Zn} + Cl_i^{\bullet} + Cl_o^{\bullet}$

高价阴离子掺杂到 ZnO 中: $ZnCl_2 \xrightarrow{ZnO} Zn_{Zn} + V_{Zn}^{\bullet\bullet} + 2Cl_o^{\bullet}$

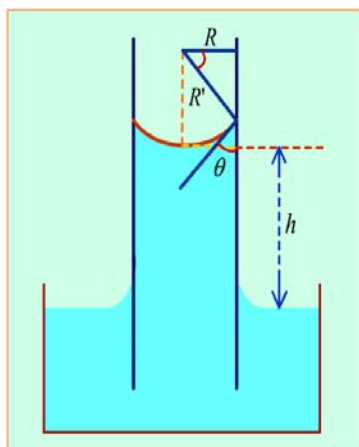
四、 某同学通过将 α - Al_2O_3 浆料和 SiO_2 浆料混合得到混合浆料, 拟通过流延法制备莫来石陶瓷基片, 他获得了 α - Al_2O_3 浆料、 SiO_2 浆料的 ζ 电位与 pH 值的关系(见下图所示), 试替他设计实验, 控制 pH 值在何范围才能使混合前稳定的 α - Al_2O_3 浆料和 SiO_2 浆料在混合后不发生沉降现象, 可用作流延的稳定浆料? (10')



答: 混合前 α - Al_2O_3 浆料和 SiO_2 浆料的 pH 值 ≥ 8.8 时, 此时 α - Al_2O_3 浆料的 ζ 电位为负值, SiO_2 浆料的 ζ 电位为负值, 这样, 混合后不发生沉降现象, 可用作流延的稳定浆料。

五、 把半径为 R 的毛细管插在某液体中, 设该液体与玻璃间的接触角为 θ , 毛细管中液体所成凹面的曲率半径为 R' , 液面上升到 h 厘米后达成平衡, 试证明该液体的表面张力可近似表示为 $\gamma = \frac{gh\rho R}{2\cos\theta}$ 。(10')

答：水能润湿玻璃，在玻璃毛细管内形成凹形弯月面，此弯月面的压力 P' 小于平面压力 P ，使水压入管内，直至 $P' + \text{静水压} = P$ 为止，毛细管中水上升 h cm(如图所示)



$$\Delta P = p - p' = \rho gh = \frac{2r}{R'}$$

R' 为曲率半径，令毛细管半径为 R ， R 与 R' 的关系从图中得出：

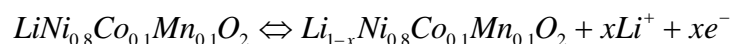
$$R' = \frac{R}{\cos \theta}$$

代入上式得：

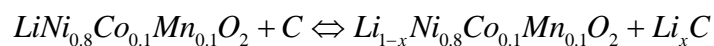
$$\rho gh = \frac{2r \cos \theta}{R}$$

$$r = \frac{gh\rho R}{2 \cos \theta}$$

六、目前， $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ 作为一种很有潜力的动力锂离子二次电池的三元正极候选材料，正成为目前的研究热点，试写出以 C 为负极材料， $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ 为正极材料所组成的锂离子二次电池的正、负极电极反应式及电池总反应式，并计算 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ 理论电容量的大小？(10')



答： $\text{C} + x\text{Li}^+ + xe^- \Leftrightarrow \text{Li}_x\text{C}$



$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 的理论电容量：275.5017 mAh/g

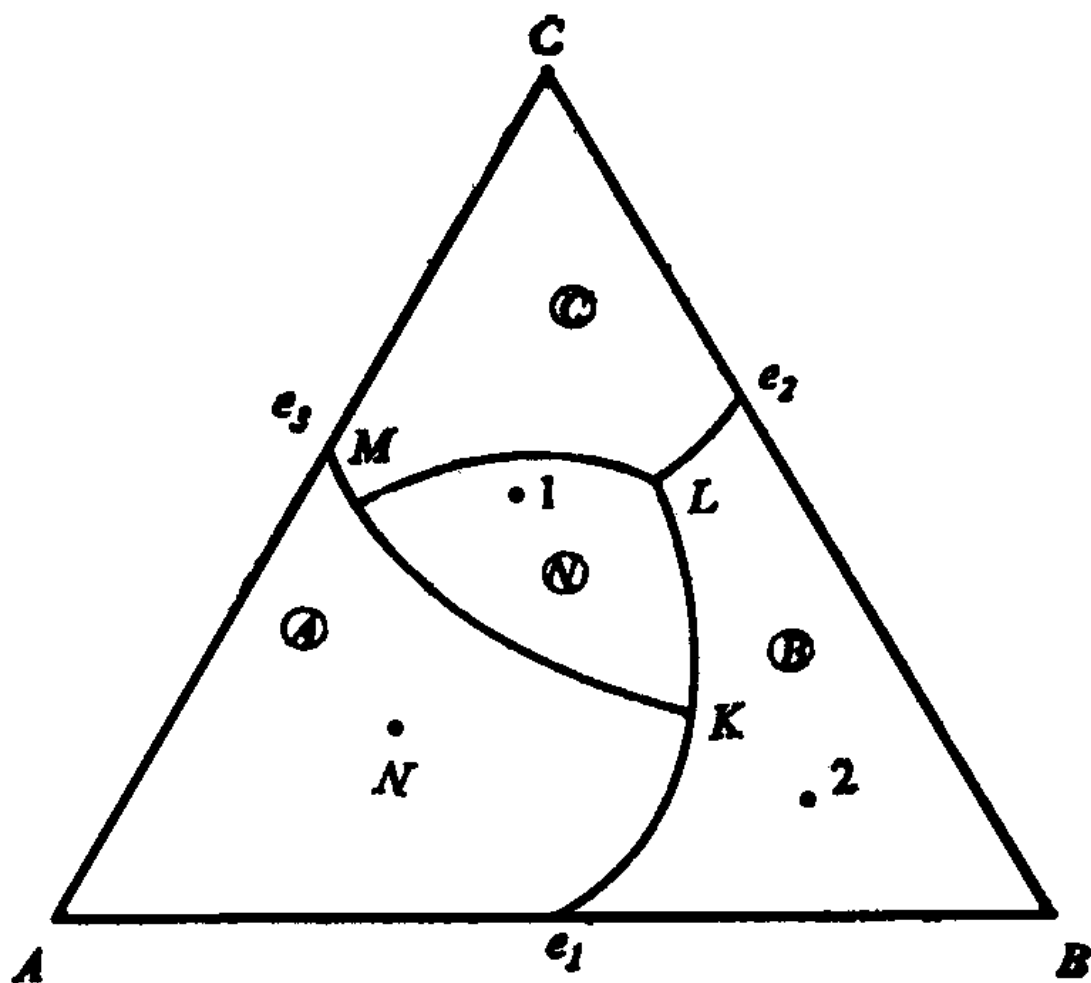
七、下图为生成一个三元化合物的三元相图，试问：(15')

(1) 判断三元化合物 N 的性质？

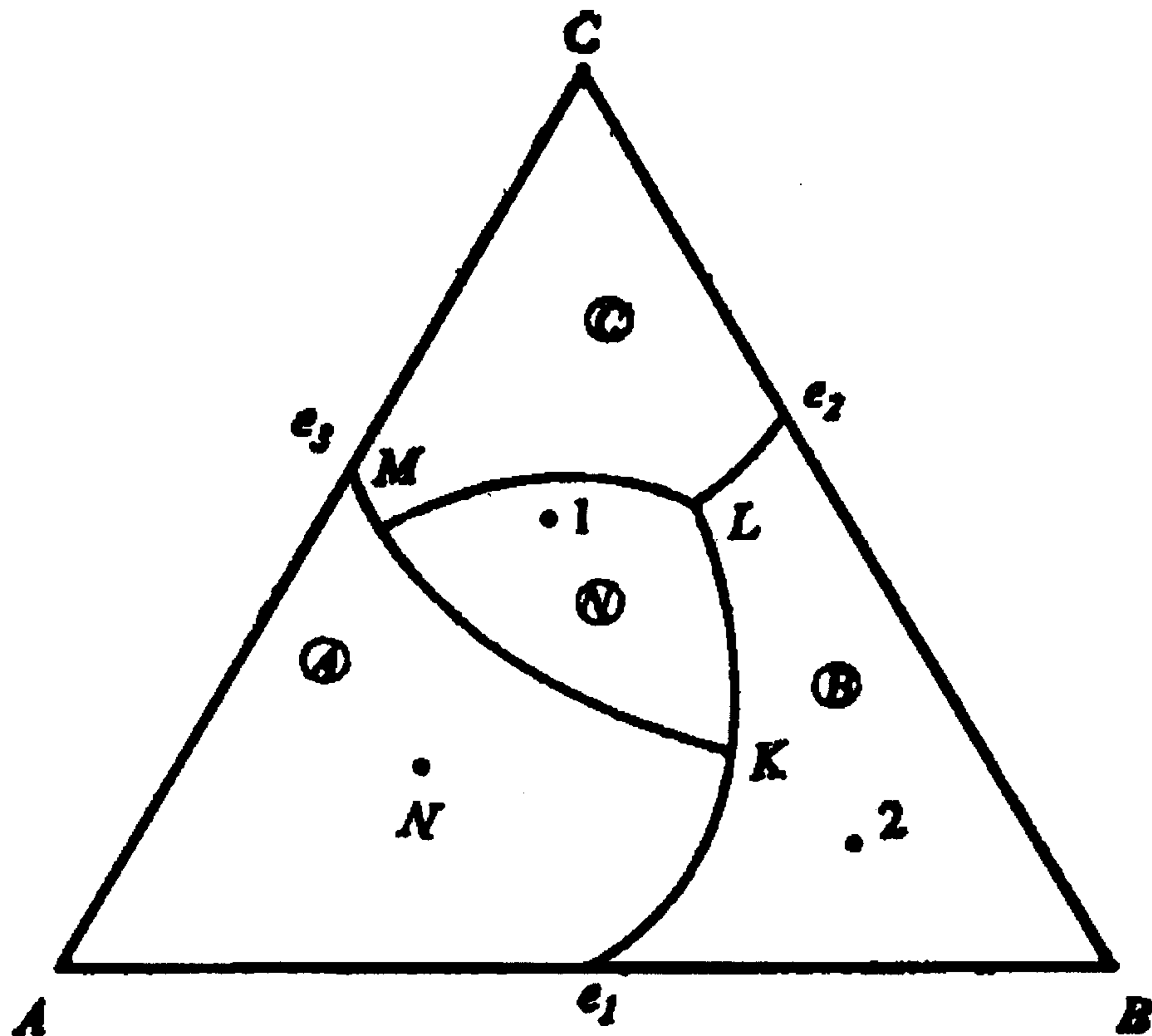
(2) 标出边界曲线的温降方向(转熔界线用双箭头)？

(3) 指出无变点 K、L、M 的性质？

(4) 分析点 1、2 的结晶路程(表明液固相组成点的变化及各阶段的相变化)？



化)?



答: (1) N 化合物组成点处于初晶区外, 为不一致熔融三元化合物。

(2) 用连线规则(最高温度规则)和切线规则判断边界曲线性质(共熔或转熔)及温度下降方向。

(3) 用重心规则判断三元无变点的性质。M 和 L 为低共熔点。K 为单转熔点。

(4) 点 1

液相: $1 \xrightarrow{L \rightarrow N} a \xrightarrow{L \rightarrow N+C} L(L_L \rightarrow N+B+C)$

固相: $N \xrightarrow{N+C} B \xrightarrow{N+C+B} 1$

点 2

液相: $2 \xrightarrow{L \rightarrow B} p \xrightarrow{L \rightarrow A+B} K(L_K + A \rightarrow N+B) \xrightarrow{L \rightarrow N+B} L(L_L \rightarrow N+B+C)$

固相: $B \xrightarrow{B+A} d \xrightarrow{B+A+N} f \xrightarrow{N+B} g \xrightarrow{N+B+C} 2$

