

南京大学二〇〇四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。

有关的基本常数:

阿佛加德罗常数 $L=6.0222 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; 单位电荷 $e=1.6022 \times 10^{-19} \text{ C}$;

摩尔气体常数 $R=8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$;

有可能用到的原子量: Li: 6.94; Ni: 58.70; Mn: 54.94; O: 16.00。

一、 填空题(40 分)

1. 在下列空格中填入“>、=、<”:

(1) 非理想气体作卡诺循环, 则 $\Delta U \underline{=} 0$, $\Delta H \underline{=} 0$, $\Delta S \underline{=} 0$,

$\Delta F \underline{=} 0$, $\Delta G \underline{=} 0$ 。

(2) 在充满氧气的绝热定容反应器中, 固体石墨剧烈燃烧, 以反应器以及其中所有物质为系统, 则 $W \underline{=} 0$, $Q \underline{=} 0$, $\Delta U \underline{=} 0$, $\Delta H \underline{\geq} 0$ 。

2. 可逆电池必须满足的条件是 (1) 电池反应在放电与充电时反应完全可逆 (2) 放电与充电时能量也完全可逆。

3. 产生表面现象的根本原因是: 位于表面的原子处于周期性排列突然中断的状态, 具有附加的表面能。

4. 共价键的键参数包括: (1) 键能 (2) 键长 (3) 键角

5. 在AgI溶胶的制备过程中, 如果AgNO₃ 过量, 则胶粒吸附 Ag⁺ 离子, 胶粒带 正 电; 如果KI过量, 则胶粒吸附 I⁻ 离子, 胶粒带 负 电。

6. 已知某同位素的放射性分解反应为一级反应, 经 10 天后同位素的活性降低 5.0%, 试计算经过 449 天后该同位素才分解 90.0%。

二、 选择题(20 分)

1. 水热实验中的关键因素是装满度, 为了保证反应物处于液相传质的反应状态, 并防止由于过大的装满度在而导致的过高压力(否则会爆炸), 一般控制在一定的温度范围内工作, 并控制装满度在 (D)
(A) 90% 以下;
(B) 80% 以下;
(C) 70% 以下;
(D) 60% 以下;
2. 在使用公式 $\Delta G_{T,p} < 0$ 作判据时, 下标 p 表示: (B)
(A) 每种组分的分压;
(B) 体系总压;
(C) 外压;
(D) 1 个大气压;
3. 下列有关催化剂的描述中, 错误的是: (C)
(A) 催化剂只能缩短达到平衡的时间, 不能改变反应方向;
(B) 催化剂改变了反应的表现活化能;
(C) 催化剂对正、逆反应的催化作用是不同的;
(D) 催化剂改变了化学反应的速率;
4. 在锂离子二次电池电性能测定实验中, 若所测定的比电容量大于理论比电容量, 可能的原因是 (B)
(A) 在正极片的制备过程中, 由于正极活性物质的不均匀分布, 导致在实验中所计算的正极活性物质的质量等于实际正极片中正极活性物质的质量;
(B) 在正极片的制备过程中, 由于正极活性物质的不均匀分布, 导致在实验中所计算的正极活性物质的质量小于实际正极片中正极活性物质的质量;
(C) 在正极片的制备过程中, 由于正极活性物质的不均匀分布, 导致在实验中所计算的正极活性物质的质量大于实际正极片中正极活性物质的质量;
(D) 无法确定;
5. 将 100 g、40 °C 的水与 100 g、0 °C 的冰在杜瓦瓶(可认为杜瓦瓶与环境无任何热量的交换)中混合, 平衡后的状态和该过程的 ΔH : (已知冰的熔化热为 $335 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, 水的比热为 $4.18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) (B)
(A) 50 g 冰和 150 g 水在 0 °C 时的混合物, $\Delta H > 0$
(B) 50 g 冰和 150 g 水在 0 °C 时的混合物, $\Delta H = 0$

- (C) 200 g 在 253 K 的水, $\Delta H > 0$
 (D) 200 g 在 253 K 的水, $\Delta H = 0$

三、简答题(30 分)

1. 高聚物为何没有气态, 解释其原因?(5')

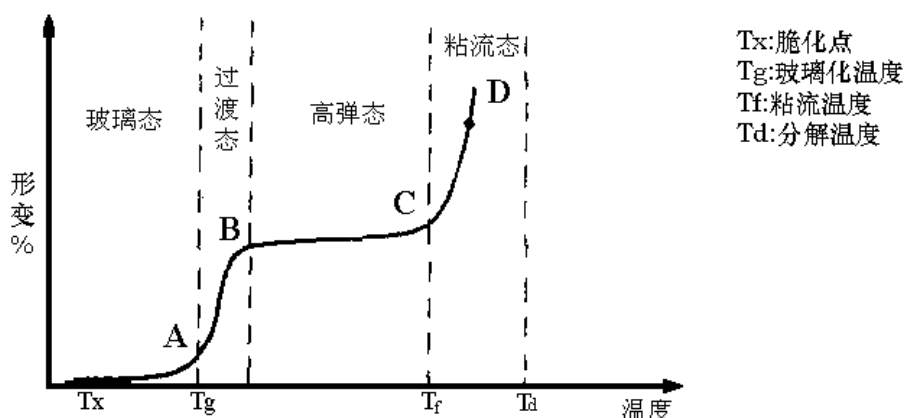
答: 高分子链借助于分子间作用力, 总是与其他分子聚集在一起, 其聚集态有固态和液态、而没有气态。这是因为高聚物大分子间的作用力非常大, 要克服这些分子间作用力需要很高的温度, 以致于这样的温度足以使高聚物分解, 所以高聚物都没有气态。

2. 凝胶与沉淀的区别是什么?(5')

答: 凝胶中分散相颗粒是相互搭结, 不能自由运动, 是一种半固体状态, 具有一定弹性、强度等固体特有的性质。但凝胶又与真正的固体不同, 它是由固液两相组成, 其结构强度差, 易于发生变化。当改变条件时, 往往会使凝胶发生不可逆形变而产生流动。沉淀是分散相颗粒从分散介质中沉降出来。它明显分为固相和液相两相。

3. 指出下列表中聚合物在 50°C 下处于什么物理状态? 适合作什么材料(纤维、塑料或橡胶)使用? (5')

聚合物	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$T_f(^{\circ}\text{C})$
聚氯乙烯	75	175
尼龙-66	48	265
聚异丁烯	-74	200



答: 在 50°C 下, 聚氯乙烯处于玻璃态, 适合作塑料; 尼龙-66 处于过渡态, 适合作纤维; 聚异丁烯处于高弹态, 适合作橡胶。

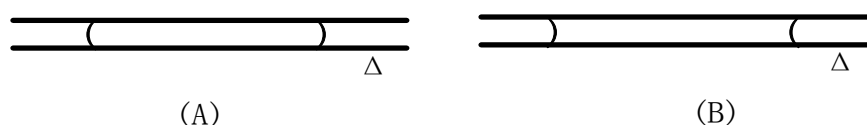
4. 对于同种晶体材料而言, 试比较其大晶粒和小晶粒的熔点和溶解度的大小? 并解释其原因?(5')

答：小晶粒熔点低于大晶粒熔点，小晶粒溶解度大于大晶粒溶解度。因为小晶粒蒸汽压大于大晶粒蒸汽压。

5. 布朗运动的本质是什么？(5')

答：Brown 运动的本质是分散介质分子以不同大小和不同方向的力对胶体粒子不断撞击而产生的，由于受到的力不平衡，所以连续以不同方向、不同速度作不规则运动。

6. 在装有两种不同液体的毛细管中(如下图)，若在毛细管右端加热，请注明液体流动的方向。(5')

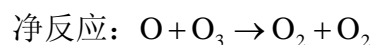
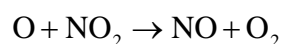
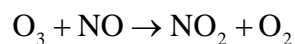
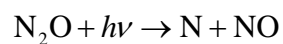


答：(A)液体向右，(B) 液体向左。

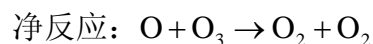
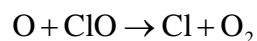
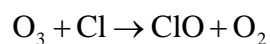
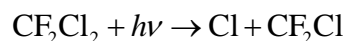
四、 试解释大气中臭氧层空洞产生的原因及预防方法?(10')

答：

(1)



(2)



氟里昂和汽车尾气中的氮氧化物类化合物进入同温层后，在紫外光的作用下，产生 NO 和 Cl，作为催化剂将持续不断地破坏奇数氧，造成臭氧含量的下降。所以地球上必须控制氮氧化物和氯氟烃的排放。

五、 设普通发动机汽缸的温度为 1200 K，排气温度为 600 K，而陶瓷发动机的排气温度与普通发动机排气温度相同，若陶瓷发动机的效率比普通发动机提高了 30%，试求陶瓷发动机汽缸的温度?(10')

答：

$$\therefore \eta = 1 - \frac{T_c}{T_h}$$

$$\therefore \eta_1 = 1 - \frac{600}{1200} = 0.5$$

$$\text{而 } \eta_2 = \eta_1 \times 1.3 = 0.5 \times 1.3 = 0.65 ; \quad \eta_2 = 1 - \frac{T_c}{T_h'}$$

$$\text{即： } \eta_2 = 1 - \frac{T_c}{T_h'} = 0.65$$

将 $T_c = 600K$ 代入上式得： $T_h' = 1714.3K$

六、 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)

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

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：

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

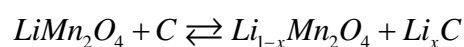
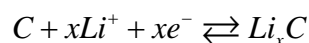
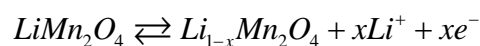
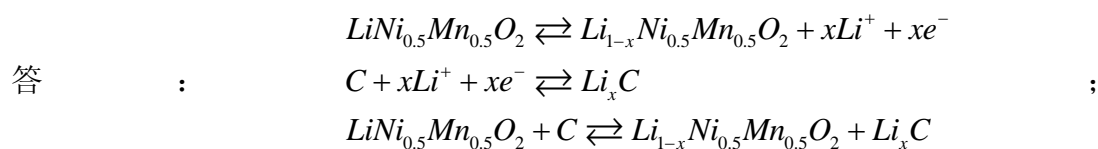
$$r = \frac{gh\rho R}{2 \cos \theta}$$

七、 某金溶胶在 298 K 时达沉降平衡，在某一高度的粒子密度为 889 cm^{-3} ，而在上 1 mm 高度粒子密度为 108 cm^{-3} 。假设粒子为球形，金的密度为 19.3 g/cm^3 。求胶粒的平均粒径？(10')

答：
$$\frac{N_2}{N_1} = \exp\left[-\frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho_0)gL(x_2 - x_1)\frac{1}{RT}\right]$$

胶粒的平均粒径=452 Å

八、 试写出以 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 或 LiMn_2O_4 正极、C 为负极锂离子电池的正、负极电极反应式及电池总反应式；若 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 或 LiMn_2O_4 中的 Li^+ 在充电时全部脱出，计算 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 或 LiMn_2O_4 的理论电容量？在实际使用中， $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 和 LiMn_2O_4 往往不能达到理论电容量，约为 150 mAh/g 和 115 mAh/g，试解释其不能达到理论电容量的原因？并比较它们的实际电容量和理论电容量之比的大小，试解释导致这种差异的产生的原因？(20')



$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 的理论电容量：279.8 mAh/g

LiMn_2O_4 的理论电容量：148.2 mAh/g

晶体结构决定了实际电容量小于理论电容量。

$LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ 的实际电容量和理论电容量之比小于 $LiMn_2O_4$ 的实际电容量和理论电容量之比。这是由于 $LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ 是层状结构，而 $LiMn_2O_4$ 是尖晶石结构，尖晶石结构与层状结构相比，尖晶石结构比层状结构稳定。