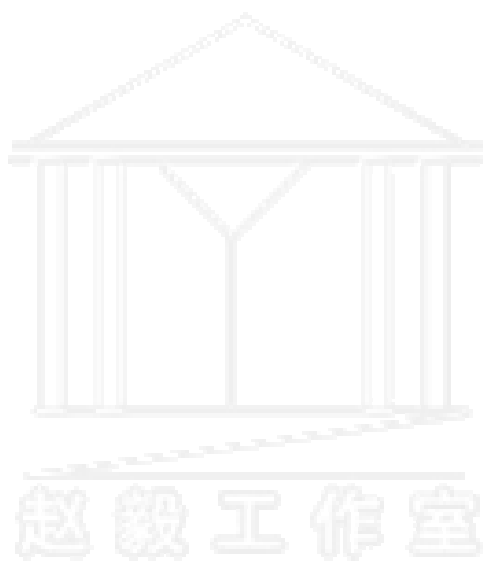


# 中国科学院&中国科学技术大学研究生入学考试

高分子物理与化学试题不完全汇总

[影印搜集版]



ZHAOYI STUDIO 2006

# 目 录

1989 年高分子化学 .....	4
1991 年高分子化学 .....	7
1993 年高分子物理 .....	9
1993 年高分子化学 .....	10
1994 年高分子物理 .....	12
1994 年高分子化学 .....	14
1995 年高分子化学 .....	17
1996 年高分子物理 .....	20
1996 年高分子化学 .....	21
1997 年高分子物理 .....	23
1997 年高分子化学 .....	24
1998 年高分子化学 .....	27
1999 年高分子化学 .....	30
1999 年高分子物理 .....	31
2000 年高分子化学&物理 .....	32
2001 年高分子物理 .....	35

<b>2001 年高分子化学&amp;物理.....</b>	<b>37</b>
2001 年高分子化学&物理答案 .....	40
<b>2002 年高分子物理 .....</b>	<b>45</b>
<b>2002 年高分子化学&amp;物理.....</b>	<b>46</b>
2002 年高分子化学&物理答案 .....	48
<b>2003 年高分子物理 .....</b>	<b>52</b>
<b>2004 年高分子化学&amp;物理.....</b>	<b>53</b>
<b>2005 年物理化学 .....</b>	<b>56</b>
2005 年物理化学答案 .....	60
<b>2005 年物理化学 B .....</b>	<b>63</b>
2005 年物理化学答案 B.....	68

# 中国科学技术大学

1989年招收硕士学位研究生入学考试试题

## 《高分子化学》

### 一、填空及选择题 (14分 每格1分)

1. 给出下列聚合物的系统命名

聚氯乙烯 \_\_\_\_\_ 聚甲醛 \_\_\_\_\_ 聚乙烯醇 \_\_\_\_\_

2. 竞聚率 $r_1$ 的意义是 \_\_\_\_\_  $1/r_1$ 可用来表示 \_\_\_\_\_

3. 单体上共轭效应越强的取代基, 单体的聚合活性 \_\_\_\_\_ 而生成链自由基活性 \_\_\_\_\_

4. 遥爪聚合物是 \_\_\_\_\_

5. 乳液聚合动力学最重要的特征是 \_\_\_\_\_

6. 醋酸乙烯乳液聚合时, 成核的主要方式是 \_\_\_\_\_

7. 苯乙烯和丁二烯进行乳液聚合到恒速阶段, 为了降低聚合物的分子量, 可补充加入 \_\_\_\_\_

①单体 ②引发剂 ③乳化剂

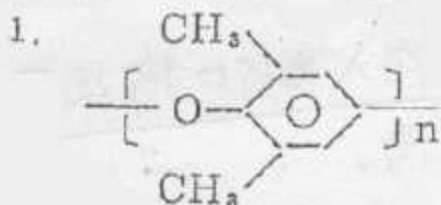
8. 苯乙烯乳液聚合达恒速阶段, 欲提高聚合反应速度, 可以 \_\_\_\_\_

①升高温度 ②加入单体 ③加入引发剂 ④加入单体及乳化剂

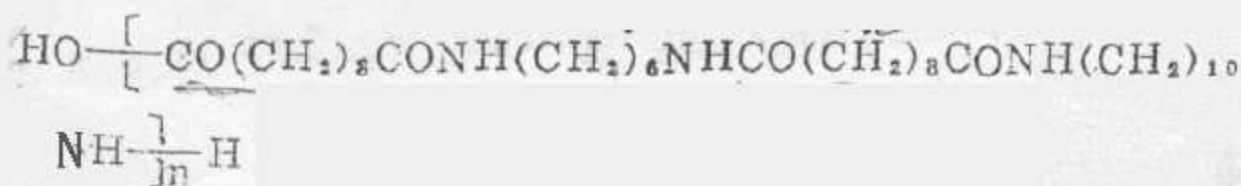
9. 不同单体乳液聚合在恒速阶段结束而转入减速阶段时其转化率各不相同, 其中转化率最高的单体是 \_\_\_\_\_

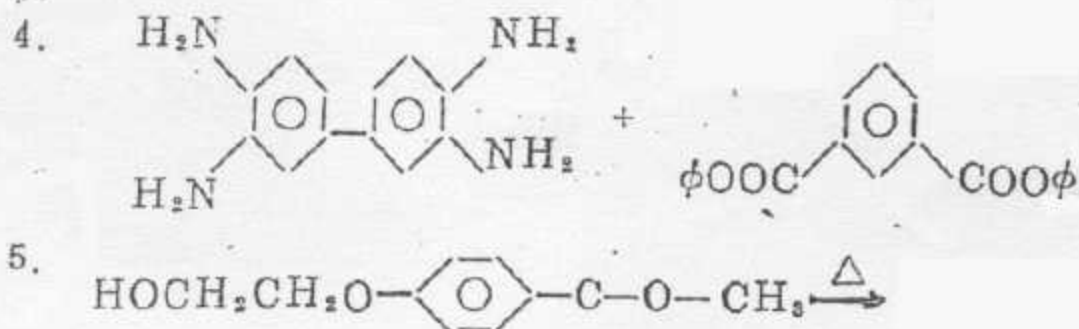
①醋酸乙烯酯 ②丁二烯 ③乙烯 ④甲基丙烯酸甲酯

二、写出合成下列聚合物的原料及必要的反应条件, 或写出由指定原料生成的聚合物结构 (共5分)



2. 双酚A型聚碳酸酯



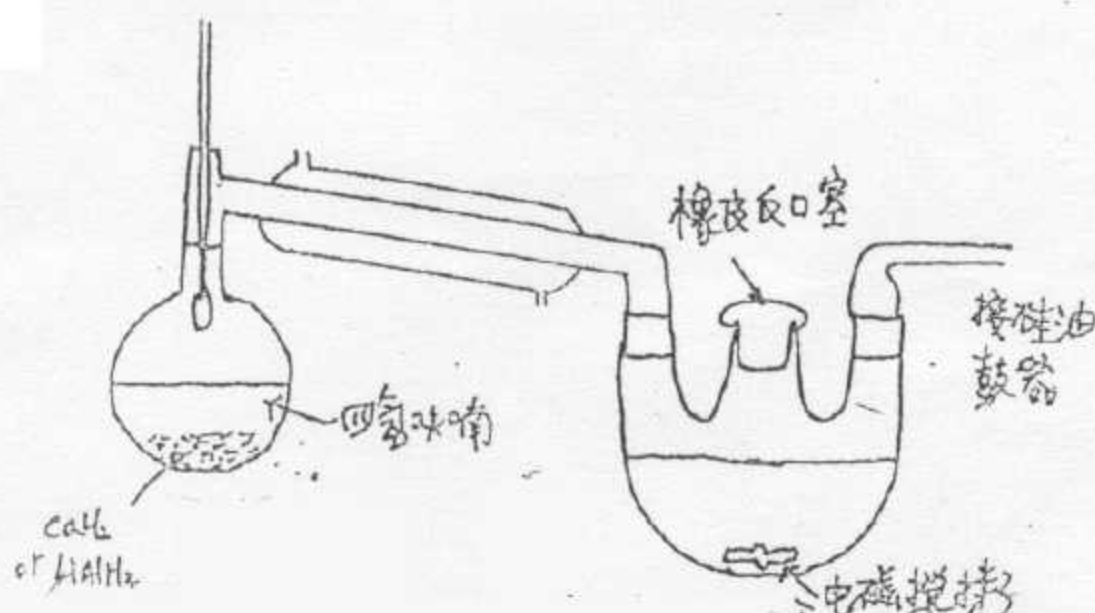


三、阳离子聚合中有哪几种主要的链终止方式（3分）列出三种链终止反应通式（3分）与阴离子聚合相比，为什么阳离子聚合特别容易产生链转移反应（3分）。

四、Ziegler-Natta引发剂由哪些化合物组成？（2分）该引发体系（7分）的发现的主要贡献是什么？（2分）为什么极性单体一般不能用Ziegler-Natta引发聚合？（3分）

五、下图是一种阴离子聚合的装置，其中有溶剂蒸馏系统，蒸馏完毕可拆除，在瓶口换上一个塞子

- ① 溶剂直接蒸入反应器的目的是什么？（3分）
- ② 叙述使用该装置进行阴离子聚合的全部操作过程（6分）



六、5M己二酸与5M己二胺在密闭体系内进行反应，建立平衡后，分析体系中残留的羧基浓度为1N

1. 利用平衡常数K与反应程度P的关系及K与数均聚合度 $\bar{x}_n$ 的关系，求此时的K与 $\bar{x}_n$ 值。
2. 在这样的密封体系中，水含量能否达到5, 10, 15M? 如能，计算出相应 $\bar{x}_n$ 的及P，如不能，说明理由
3. 欲得 $\bar{x}_n = 50$ 的产物，则P应为何值? 应从体系中除去多少水?

七、邻苯二甲酸、乙二醇、丙三醇以1:0.625:0.25的配料比进行反应，求当反应中支化系数 $\alpha = 0.35$ 时的反应程度。此时是否已达凝胶化? 若未到凝胶化，计算此时产物的数均分子量 $\bar{x}_n$ 。

已知公式：
$$\alpha = \frac{P^2 \rho}{1 - P^2(1 - \rho)}$$

八、甲基丙烯酸甲酯在苯中进行溶液聚合，以过氧化苯甲酰为引发剂于  $70^{\circ}\text{C}$  下聚合，单体浓度  $[M] = 3$  克分子/升，引发剂浓度  $[I] = 0.01$  克分子/升，引发速度为  $R_i = 5 \times 10^{-10}$  克分子/升·秒，聚合反应速度为  $R_p = 4 \times 10^{-6}$  克分子/升·秒，引发效率  $f = 0.8$

1. 若无链转移，且全部为歧化终止，求数均分子量。

2. 若测得自由基平均寿命为 1 秒，试求：稳定自由基浓度  $[M\cdot]$ 、 $k_t$ 、 $K_p$ 、及  $K_a$  值。

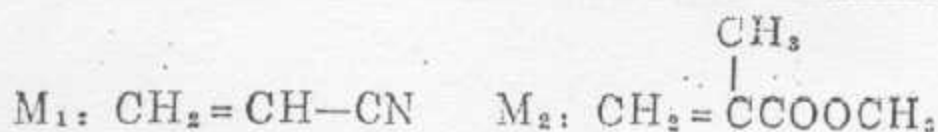
3. 若考虑向苯 (s)，引发剂 (I) 及单体 (M) 的链转移已知  $C_M = 0.310^{-4}$ ， $C_I = 2 \times 10^{-3}$ ， $C_s = 7.5 \times 10^{-6}$ ，MMA 的分子量为 100，密度  $0.94\text{g/ml}$  苯的分中量为 78 密度为  $0.85\text{g/ml}$  求所得聚合物的分子量

九、试写出  $\text{S}_2\text{Cl}_6$  和  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+(\text{S}_2\text{Cl}_6)^-$  引发四氢呋喃进行开环聚合反应的机理 (5 分)

十、试用反应式说明乙丙共聚物及由丁烯二酸、邻苯二甲酸和乙二醇制成的不饱和聚酯的交联方法。(5 分)

十一、在不同配比下，丙烯腈 ( $M_1$ ) 和 MMA ( $M_2$ ) 共聚，在低转化率下停止反应，测定共聚物中氮的含量，结果列于表中

进料液中单体 $M_1$ 和 $M_2$ 克分子浓度比 $\frac{[M_1]}{[M_2]}$	转化率 (%)	共聚物中氮含量 (%)
0.5/1.0	7.2	3.83
1.2/10	8.5	6.29



(1) 用截矩法所用公式计算  $r_1$ 、 $r_2$  值

(2) 在共聚物组成曲线  $F_1 \sim f_1$  图上，画出该共聚物组成的变化趋势。

(3) 当  $M_1$  和  $M_2$  以等克分子共聚时，试计算起始共聚物中  $2M_1$  和  $3M_1$  的序列在  $M_1$  形成的总序列数目中的百分含量。

# 中国科学技术大学

一九九一年招收硕士学位研究生入学考试试题

## 高分子化学

一、写出合成下列聚合物的化学反应式 (8分)

1. 聚乙烯醇
2. 聚氨酯
3. 聚酰亚胺
4. 涤纶
5. 聚碳酸酯

二、选择题 (每小题2分) (10分)

1. 下列单体对进行自由基共聚时, 较不易发生聚合的体系是 ( )
  - a. 95%醋酸乙烯酯 + 5%苯乙烯
  - b. 95%苯乙烯 + 5%醋酸乙烯酯
  - c. 95%醋酸乙烯酯 + 5%氯乙烯
2. 当线性聚酯反应转化率达95%时, 再延长反应时间则出现 ( )
  - a. 分子量分布变窄
  - b. 产生大量的低分子副产物
  - c. 聚合度迅速增加
  - d. 反应程度迅速提高
3. 下列体系进行聚合时, 聚合物的数均聚合度与引发剂用量无关的体系是 ( )
  - a. 丙烯腈 +  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NMe}_2 + \text{BPO}$
  - b. 丙烯腈 + AIBN
  - c. MMA +  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NMe}_2 + \text{BPO}$
  - d. 氯乙烯 + BPO
4. 当用活性阴离子聚合制备甲基丙烯酸甲酯 (MMA), 苯乙烯 (St) 和丙烯腈 (AN) 三嵌段共聚物时加料顺序为 ( ) 按列出顺序加入
  - a. MMA, St, AN
  - b. St, MMA, AN
  - c. MMA, AN, St
  - d. MMA, AN, St
5. 一对单体共聚合的竞聚率  $r_1$  和  $r_2$  将随 ( ) 而变化。
  - a. 聚合时间

b. 单体的配比不同

c. 聚合温度

d. 引发剂浓度不同

三、苯乙烯 ( $M_1$ ) 和甲基丙烯酸甲酯 ( $M_2$ ) 自由基共聚合的竞聚率  $r_1$ 、 $r_2$  值相差不多, 请说明进行这一测定的实验要点。(10分)

四 有一引发剂引发某单体进行聚合, 在不同的条件下测得的数据列于下表 (15分)

实验序号	聚合温度 (°C)	单体起始浓度 (mol/L)	引发剂浓度 (mol/L)	反应时间 (分)	转化率 (%)
1	57	1.00	$1.0 \times 10^{-3}$	200	20
2	77	0.50	$1.0 \times 10^{-3}$	150	25
3	57	0.25	$2.5 \times 10^{-3}$	180	?

该聚合反应服从方程式  $R_p = K_p [M] (f K_t [I] / K_d)^{1/2}$

假定聚合过程中引发剂浓度  $[I]$  不变, 试求

1、实验 3 中聚合反应的转化率

2、聚合反应的总活化能。

五、甲基丙烯酸甲酯 ( $M_1$ , 分子量100,  $e_1=0.40$ ,  $Q_1=0.74$ )

1,3-丁二烯 ( $M_2$ , 分子量54,  $e_2=-1.05$ ,  $Q_2=2.39$ )

在90°C下进行自由基共聚

1. 试问该共聚属何种类型? 画出共聚物组成曲线示意图

2. 若起始原料比  $M_1:M_2=40:60$  (重量比), 问能否得到组成基本均匀的共聚物?

3. 欲得到含 MMA 80% (重量) 的共聚物, 单体投料比应为多少? 同时应采取什么措施?

六、希望在反应程度为0.995时, 得到分子量为3000的尼龙 (10分)

1. 设己二酸稍过量, 计算己二酸, 己二胺的投料比

2. 若用等摩尔的己二酸与己二胺加苯甲酸调节分子量, 请计算投料比。

七、判断下列体系能否交联, 若能交联, 请计算凝胶点, 若不能交联, 试计算反应程度100%时的数均聚合度 (6分)

1. 邻苯二甲酸: 甘油: 乙二醇 = 1.50M: 0.99M: 0.002M

2 丙三醇: 对苯二甲酸: 乙二醇 = 2 M: 4 M: 10M

3. 丙三醇: 癸二酸 = 4 M: 6.5M

八、在THF中用萘钠引发MMA进行阴离子聚合, 反应开始时萘钠浓度为  $2.0 \times 10^{-5} M$ , 单体浓度为3.0M, 已知经过200秒有80%的单体转化为聚合物, 试计算  $K_p$  和聚合物的数均聚合度。(10分)

当聚合进行到300秒时, 所得聚合物的数均聚合度又是多少? (假定聚合过程中阴离子浓度不变)

九、聚苯乙烯是憎水性聚合物, 设计一种方法使得聚苯乙烯主链上嵌段上具有亲水性的链段。写出主要的反应式 (8分)

十、乳液聚合, 聚合发生之前, 单体和乳化剂各以哪几种状态存在于体系中? 聚合发生的主要场所何在? 为什么? (8分)

# 中国科学技术大学

## 一九九三年招收硕士学位研究生入学考试试题

### 高聚物结构与性能

#### 一、名词解释(20分)

1. 全同、间同立构

2. 链性柔

3. 序列结构

4. 近邻和非近邻折叠链模型

5. 高分子晶格模型理论的混合熵表示式

溶度函数定义式

7. 线性粘弹性

8. 牛顿流体

高聚物驻极体

10. 高聚物电荷转移复合物

二、高分子链的近程结构包括哪些内容? 指出任意两种近程结构的主要研究主法, 并简要说明原理。(8分)

三、何谓高斯链? 它的本质特征是什么? 在良溶剂中大分子链处于无扰状态, 如何理解?(8分)

四、非晶态高聚物中大分子链可能呈现为何种形态? 中子散射实验证实了哪种形态? 如何从分子间相互作用去理解?(8分)

五、高聚物结晶行为与小分子物质相比有何共同之处? 有何不同之处? 特点何在?(8分)

六、高分子液晶有哪些类型? 如何划分? 高分子液晶具有什么重要性质和特征?(8分)

七、简要说明测定分子量分布的分级法、超速离心沉降法及凝胶渗透色谱法的原理及适用性。(8分)

八、高分子溶液渗透压实验可能提供哪些高分子链的形态参数和热力学函数? 简要说明为什么?(8分)

九、说明高聚物应力-应变行为的温度依赖性和应变速率依赖性。(8分)

十、对橡胶进行等温拉伸, 假定拉伸过程中体积不变, 证明对长度为1的橡胶试样加上拉力 $f$ 后, 伸长 $dL$ 时, 有

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \alpha}\right)_{T,V} - T \left(\frac{\partial S}{\partial \alpha}\right)_{T,V} = f - T \left(\frac{\partial T}{\partial \alpha}\right)_{P,V} \quad (8分)$$

十一、如何由聚合物的介电松弛谱研究分子运动, 可以得到什么参数?

$$\epsilon'' = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (8分)$$

# 中国科学技术大学

## 一九九三年招收硕士学位研究生入学考试试题

### 高分子化学

#### 一、填空(13分)

1. 甲基丙烯酸甲酯乳液聚合时,在低转化率下表现出理想的动力学行为,但在高转化率下,聚合速率有加速趋势,原因是 a、b。

2. 聚苯乙烯,聚乙烯,聚甲基丙烯酸甲酯,聚氯乙烯,聚醋酸乙烯酯在适宜条件下进行热降解,其中单体收率高的是        ,单体收率中等的是b,得不到单体的是        。

(3) 苯乙烯的负离子聚合在二氧六环中进行时,由于二氧六环的 a 离子对 b 反离子碱金属  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  系列中  $K^+$  值依次          原因是         。

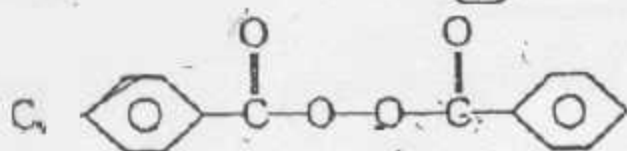
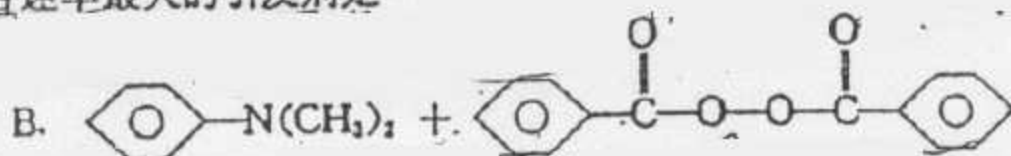
(4) 主链上带有苯环的聚苯及聚苯醚是用 a 类型的聚合反应制得的,其单体各为 b 及 c。

(5) 增强塑料是指         ,最常用的增强填料是         ,新型高强度增强填料是         。

#### (二) 选择题(12分)

(1) 在  $60^\circ\text{C}$  下,用不同方式引发苯乙烯进行本体聚合,测得它们的聚合反应速率相等,若  $80^\circ\text{C}$  下反应则聚合速率最大的引发剂是

A. 紫外光照射



(2) 根据单体的结构,聚合活性最大的高分子链自由基是

A. 丁二烯

B. 甲基丙烯酸甲酯

C. 醋酸乙烯酯

D. 氯乙烯

(3) 丁基锂引发异戊二烯进行聚合反应,得到立体规整性很好的聚合物,聚合反应的活性中心可能是

A. 自由离子

B. 被溶剂化的离子对(松对)

C. 紧密接触的离子对(紧对)

(4)用阴离子聚合法制备苯乙烯— $\alpha$ -腈基丙烯酸甲酯—丙烯腈的嵌段共聚物,其加序应是

- A. 先引发苯乙烯聚合,然后加丙烯腈,最后加  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})\text{COOCH}_3$
- B. 先引发苯乙烯聚合,然后加  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})\text{COOCH}_3$ ,最后加丙烯腈
- C. 先引发丙烯腈聚合,然后加苯乙烯,最后加  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})\text{COOCH}_3$

(5)一对单体的  $r_1 \cdot r_2 = 0$ ,其聚时将得到

- A. 无规共聚物 B. 交替共聚物 C. 接枝共聚物 D. 嵌段共聚物

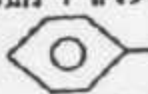
(6)对甲苯磺酸催化  $\omega$ -羟基酸  $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$  进行缩聚反应时

- A. 羟基和羧基严格等当量,必能得到高分子量聚酯
- B. 只要把反应付产物彻底除去,必能得到高分子量聚酯
- C. 要在高温下反应,才能得到高分子量聚酯
- D. 当  $n > 5$  时,才有可能得到高分子量聚酯

(7)乳液聚合恒速段结束的标志是

- A. 胶束全部消失 B. 引发剂完全分解
- C. 单体液滴全部消失 D. 体系十分粘稠

(8)下列体系聚合时,发现有一个体系,聚合物的数均聚合度与引发剂用量无关,这是

- A. 氯乙烯+过氧化苯甲酰 B. 丙烯腈+偶氮二异丁腈
- C. 甲基丙烯酸甲酯+过氧化苯甲酰+   $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$

(9)当  $M_1/M_2 = 50/50$  进行共聚时,所得共聚物中  $M_1$  和  $M_2$  具有相同序列长度分布,共聚体系是

- A.  $r_1 = r_2 = 0.1$  B.  $r_1 = 5, r_2 = 0.2$  C.  $r_1 = 1, r_2 = 0.1$

(10)下列单体在  $70^\circ\text{C}$  下进行自由基聚合反应 100 小时,聚合物收率最低的单体是

- A. 丙烯酸甲酯 ( $[M]_0 = 1 \times 10^{-2}, 25^\circ\text{C}$ )
- B. 甲基丙烯酸甲酯 ( $[M]_0 = 1 \times 10^{-2}, 25^\circ\text{C}$ )
- C. 苯乙烯 ( $[M]_0 = 1 \times 10^{-2}, 25^\circ\text{C}$ )

$[M]_0$  为平衡单体浓度

(15分)(三)在 1000ml 甲基丙烯酸甲酯中加入 0.242 克过氧化苯甲酰,于  $60^\circ\text{C}$  下聚合,反应 1.5 小时得聚合物 30 克,测得其数均分子量为 831500,已知  $60^\circ\text{C}$  下过氧化苯甲酰的半衰期为 48 小时,引发效率  $f = 0.8, C_1 = 0.02, C_m = 0.1 \times 10^{-4}$ ,甲基丙烯酸甲酯的密度为 0.930 克/毫升

计算(1)甲基丙烯酸甲酯在  $60^\circ\text{C}$  下的  $K_p^2/K_t$  值

(2)动力学链长  $\nu$

(3)歧化终止和偶合终止所占的比例

(10分)(四)邻苯二甲酸与丙三醇进行缩聚

# 中国科学院

## 一九九四年招收硕士学位研究生入学考试试题

### 高分子物理

#### 一、名词解释(20分)

1. 高分子链的应力松弛
2. 内聚能密度
3.  $\theta$  温度(Flory)温度
4. 零剪切粘度
5. 高聚物的结晶度
6. 介电常数
7. 液晶态
8. 构型、构象
9. 单晶、球晶、伸长链结晶
10. 溶胀

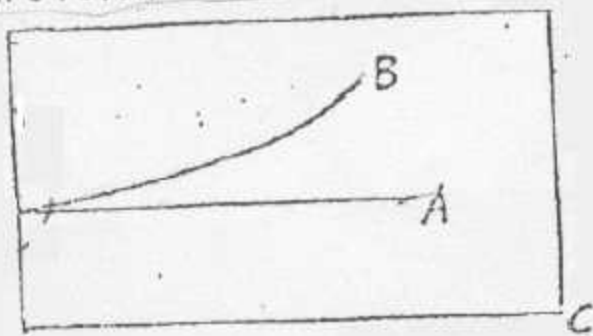
#### 二、写出下列有关高聚物分析、测试方法的英文缩写的中文名称,并说明每种方法可对高聚物进行哪些方面的分析、测试(8分)

1. IR(Infrared spectrometry)
2. DSC(Differential Scanning Calorimetry)
3. EM(Electron Microscopy)
4. WAXD \* Wide Angle X-ray Diffraction)
5. NMR(Nuclear Magnetic Resonance)

#### 三、高聚物成型加工的上限温度和下限温度分别是什么?其下限温度由哪些因素决定?(8分)

#### 四、影响高聚物玻璃化转变温度的结构因素有哪些?列举测定高聚物玻璃化转变温度的三种实验方法,并简述依据的原理。(8分)

#### 五、把某种聚合物溶解于两种溶剂 A 和 B 中,渗透压 $\pi$ 和浓度 $C$ 的关系如下图所示:



1. 当浓度  $C \rightarrow 0$  时,从纵轴上的截距能得到什么?
2. 从曲线 A 的初始直线段的斜率能得到什么?(8分)

#### 六、主链为 C—C 键的聚合物的聚合度为 1000,令 C—C 键的键长 $L = 1.54 \times 10^{-10} \text{ m}$ ,

求根均方末端距  $\sqrt{\langle h^2 \rangle}$ ；要把根均方末端距延长 10 倍，则聚合度必须增加多少倍？（8 分）

七、有一由等摩尔比的 A、B 两种单体聚合而成的共聚物，写出由这两种单体组成的三种重复单元结构及相应的共聚物名称。（8 分）

八、下列高分子化合物，哪些是结晶聚合物，哪些是非晶聚合物，哪些是天然聚合物，哪些是合成聚合物。（8 分）

1. 聚丙烯
2. 纤维
3. 天然橡胶
4. 蛋白质
5. 蚕丝
6. 聚醋酸乙烯酯
7. 石墨
8. 聚四氟乙烯
9. 酚醛树脂
10. 淀粉
11. 尼龙 6
12. 聚苯乙烯
13. 维尼纶
14. 顺丁橡胶
15. 纸浆
16. 环氧树脂

九、就高分子熔点和玻璃化转变点回答下列问题

1. 从热力学观点说明熔点和玻璃化转变点的不同。
2. 为什么结晶高聚物的加工成型温度比无定形高聚物的加工成型温度范围窄。（8 分）

十、什么是提高高聚物耐热性的马克三角原理？（8 分）

十一、简单叙述具有哪类结构的高聚物具有导电性？（8 分）

# 中国科学院

一九九四年招收硕士学位研究生入学考试试题

## 高分子化学

一、(20分)选择题(选出一个最佳答案)

(1)下列说法中,不正确的是

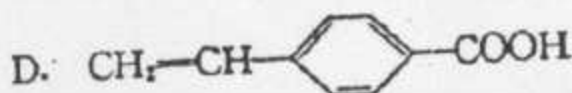
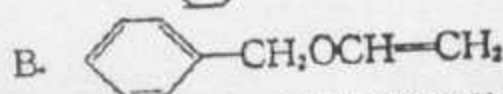
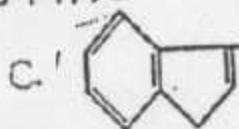
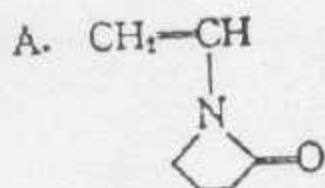
- A. 链式聚合反应中,聚合物分子量与转化率无关
- B. 链式聚合反应的转化率达到 50% 时,体系中只有高聚物和单体存在
- C. 逐步聚合反应中单体消耗很快,但  $\bar{x}_n$  增大缓慢
- D. 逐步聚合反应转化率达到 80% 时,才有高分子量的聚合物生成。

(2)临界支化系数的表达式应是

A.  $\alpha_c = \frac{1}{f-1}$       C.  $\alpha_c = \frac{1}{1-P_c}$

B.  $P_c = \frac{1}{f}$       D.  $\alpha_c = \frac{1}{f-2}$

(3)最不易进行自由基聚合反应的单体是



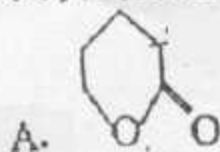
(4)最接近理想共聚反应的体系是

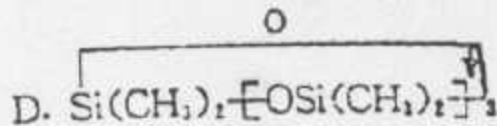
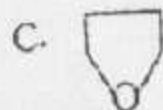
- A. 丁二烯( $r_1=1.39$ )—苯乙烯( $r_2=0.78$ )
- B. 马来酸酐( $r_1=0.045$ )—正丁基乙烯醚( $r_2=0$ )
- C. 丁二烯( $r_1=0.3$ )—丙烯腈( $r_2=0.2$ )
- D. 苯乙烯( $r_1=1.38$ )—异戊二烯( $r_2=2.05$ )

(5)不能被  $t\text{-BuOLi}$  引发聚合的单体是

- A. 甲基丙烯酸甲酯
- B. p-甲基苯乙烯
- C. 硝基乙烯
- D. 丙烯腈

(6)开环反应活性最小的单体是





(7) 在配位聚合反应中, 立构定向能力最强的是

- A.  $\text{TiCl}_4$  B.  $\alpha\text{-TiCl}_3$  C.  $\text{TiCl}_3$  D.  $\beta\text{-TiCl}_3$

(8) 正常的乳液聚合反应是水包油体系, 通常选用的乳化剂的亲水, 亲油平衡值

(HLB) 应为

- A. 7~9 B. 0~3 C. 6~18 D. 3~6

(9) 在同样条件下, 热失重最小的聚合物是

- A. 聚苯乙烯 B. 异丁烯 C. 聚丙烯腈 D. 聚甲醛

(10) 乙丙橡胶的交联剂是

- A. 硫磺 B. 二元胺 C.  $\text{PbO}_2$  D. 过氧化物

二、(12 分) 填空题(将题号和空格代号写在答卷上)

(1) 在自由基共聚反应中,  $Q$  值相差越大的单体对越(a), 而  $e$  值相差越大的单体对,

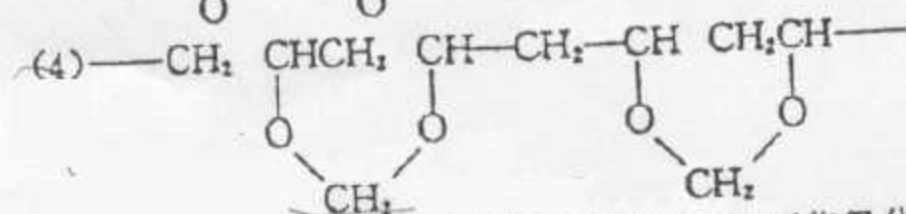
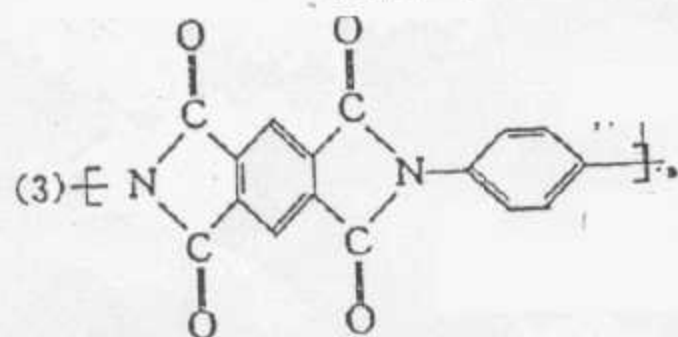
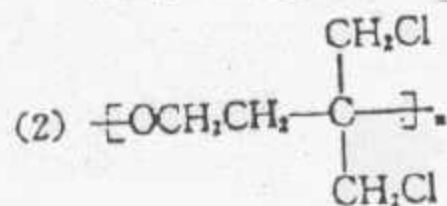
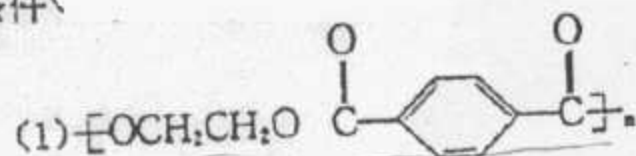
则(b),  $Q$  和  $e$  都相近的单体对易发生(c)

(2) 烯类聚合物在热降解时, 从结构看必须具备两个条件, 即(a)和(b), 才能获得较高收率的单体, 这是因为(c).

(3) 用统计法计算的凝胶点, 其数值(a)实验值, 其原因是(b)和(c)

(4) 自动加速效应主要是由于(a)引起的, 所以又称(b), 丙烯腈本体聚合与甲基丙烯酸甲酯本体聚合相比, 前者自动加速效应来得早, 这是因为(c).

三、(12 分) 从适当的单体出发, 合成下列聚合物, 写出反应方程式, 并注明必要的反应条件



四、(10 分) 用萘钠催化苯乙烯的聚合, 可获得分子量分布很窄的聚苯乙烯, 试说明原

并指出为达到预期目标,实验过程中应注意哪些因素。

五、(10分)己内酰胺的开环聚合在机理上有什么特点?为使聚合顺利进行,缩短诱导期常采取什么措施?

六、(12分)今有 500 克环氧树脂,环氧值 0.2,用等物质质量的二次乙基三胺固化。

- (1)计算固化剂的用量
- (2)用卡洛泽斯方程和统计法分别计算凝胶点
- (3)当反应程度  $P=0.48$  时,计算聚合物的  $\bar{x}_n$

七、(12分)单体  $M_1$  和  $M_2$  进行共聚,  $r_1=0, r_2=0.5$

- (1)计算共聚物中哪种单体含量大
- (2)若起始时  $M_1$  与  $M_2$  等摩尔,计算初始共聚物的组成  $F_1$

八、(12分)用某引发剂引发苯乙烯在  $80^\circ\text{C}$  进行聚合,从书中查得该引发剂在  $60^\circ\text{C}$  时半衰期为 96 小时,在  $80^\circ\text{C}$  半衰期为 7.7 小时,已知链增长活化能  $E_p=32\text{KJ/mol}$ ,链终止活化能  $E_t=10\text{KJ/mol}$  若聚合温度从  $80^\circ\text{C}$  降至  $60^\circ\text{C}$ ,试比较聚合速率和聚合度的变化情况。

# 中国科学院

## 一九九五年招收硕士学位研究生入学考试试题

### 高分子化学

#### 一、名词解释(15分)

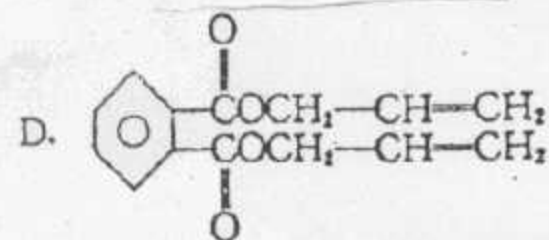
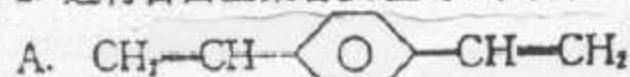
1. 玻璃化转变温度
2. 理想共聚和恒比共聚
3. 定向聚合:
4. 自动加速效应
5. 降解与解聚

#### 二、选择题(每小题先出一最佳答案 24分)

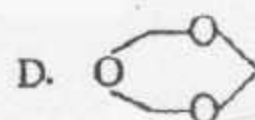
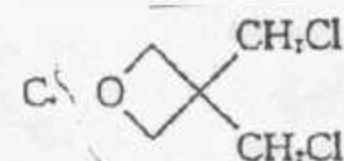
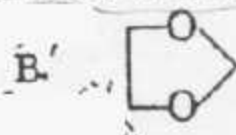
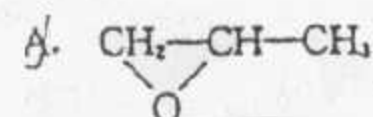
1. 要消除负离子聚合中的正丁基锂缔合现象,应该
 

A. 提高反应温度
B. 降低反应温度

C. 剧烈搅拌
D. 加入冠醚等化合物
2. 进行自由基聚合反应时,不易发生交联作用的双烯类单体是



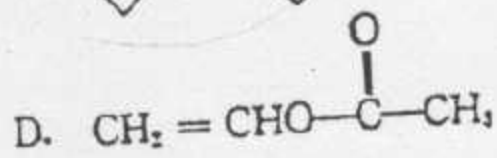
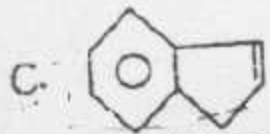
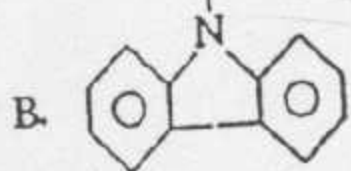
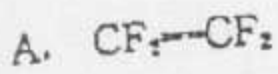
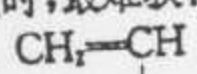
3. 既能进行正离子聚合反应,又能进行负离子聚合反应的单体是



4. 用强碱引发己内酰胺开环聚合反应时有诱导期存在,消除的方法是

- A. 加入适量的水
B. 提高反应温度

- C. 增加强发剂用量  
 5. 下列单体进行自由基聚合反应时,最难获得高分子量聚合物的单体是 ( )



6. 丙烯醛经聚合反应后,聚合物中含有  $-\text{CH}_2-\underset{\text{CHO}}{\underset{|}{\text{CH}}}-$  和  $-\underset{\text{CH}-\text{CH}_2}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{O}-$  两种结构 ( )

元,此反应是

- A. 自由基聚合  
 B. 离子型聚合  
 C. 氢转移聚合  
 D. 异构化聚合

7. 苯乙烯加醋酸乙烯酯不能很好共聚合是由于

- A. Q 值相差太大  
 B. Q 值相差太小  
 C. e 值相差太大  
 D. Q、e 值很接近

8. 丁苯橡胶的工业合成是采用

- A. 溶液聚合  
 B. 悬浮聚合  
 C. 乳液聚合  
 D. 本体聚合

9. 用  $\text{BF}_3-\text{H}_2\text{O}$  引发四氢呋喃开环聚合,要提高反应速率,又不降低聚合度的最好方法是

- A. 提高反应温度  
 B. 增加引发剂用量  
 C. 提高搅拌速度  
 D. 加入少量环氧氯丙烷

10. 在自由基聚合反应中,最难生成共聚物的单体对是

- A. 氯乙烯—丁二烯  
 B. 氯乙烯—醋酸乙烯酯  
 C. 苯乙烯—异戊二烯  
 D. 马来酸酐—醋酸乙烯酯

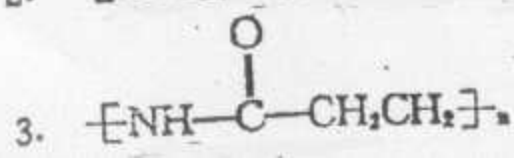
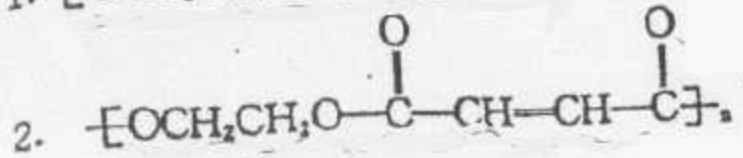
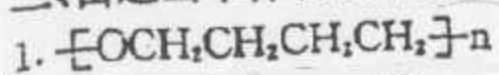
11. 下列聚合物中,最易热降解生成单体的是

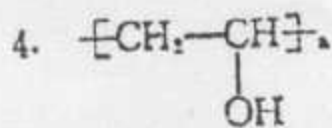
- A. 聚丙烯酸甲酯  
 B. 聚四(氯)氟乙烯  
 C. 聚乙烯  
 D. 聚苯乙烯

12. 当逐步聚合反应 100% 完成时,聚合度与当量系数的关系是

- A.  $X_n = (1+r)/(1-r)$   
 B.  $X_n = (1-r)/(1+r)$   
 C.  $X_n = (1+r)/(r-1)$   
 D.  $X_n = r/(1-r)$

三、由适当单体合成下列聚合物,并注明聚合反应类型及条件。(每题 4 分,共 16 分)





#### 四、计算题：

1. 将 0.5000 克不饱和聚酯树脂与过量乙酸酐反应，然后用 0.0102 mol/L KOH 滴定，需 8.17 ml 达到终点，试求该聚合物的数均分子量。(6 分)

2. 计算苯乙烯乳液聚合速率和聚合度。

反应条件：60℃,  $k_p = 175 \text{ L/mol} \cdot \text{s}$

$[M] = 5.0 \text{ mol/L}$ ,  $N = 3.2 \times 10^{14} \text{ 个/ml}$

$r_i = 1.1 \times 10^{12} \text{ 个/ml} \cdot \text{s}$

(假定  $\bar{n} = 0.5$ ) (6 分)

3. 以四氢呋喃为溶剂，在  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  的萘钠引发下， $2.0 \text{ mol/L}$  的苯乙烯聚合会达到多大分子量？若反应在 25℃ 下进行， $k_p$  为  $80 \text{ L/mol} \cdot \text{s}$ ，问达到 90% 转化率需多长时间？(6 分)

4. 已知一缩聚反应体系为：

单 体	功能度	分子数(mol)
$\text{H}_2\text{N} - \left[ \text{CH}_2 \right]_n - \text{NH}_2$		1
$\text{HOOC} - \left[ \text{CH}_2 \right]_m - \text{COOH}$		0.99
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_p\text{COOH}$		0.01

试采用平均功能度( $\bar{f}$ )和过量分数( $g$ )二种方法求在  $P = 0.99$  时的数均分子量。(6 分)

五、试讨论影响缩聚反应方向(环化还是线性缩聚)的主要因素。(7 分)

六、比较烯类单体及环状单体聚合过程中所发生的体积收缩效应，并解释其原因。(7 分)

分)

七、在 Ziegler-Natta 催化聚合体系中，其增长中心的化学性质曾有不同看法，而比较倾向性的看法是认为是负离子增长中心，请列举出支持这一论点的证据。(7 分)

# 中国科学院

## 一九九六年招收硕士学位研究生入学考试试题

### 试题名称: 高聚物的结构与性能(B卷)

- 一、高聚物材料的应力—应变曲线按拉伸过程中屈服点的表现、伸长率大小及其断裂情况能分成哪五种类型? 高聚物屈服点的主要特征是什么? (15分)
- 二、高聚物在玻璃化温度以下还有哪些可能的分子运动? 其对高聚物的力学性能有什么影响? (15分)
- 三、什么是高聚物粘弹性的时温等效和转换? 它对高聚物粘弹性的实验测试有什么重要用途? WLF 方程给我们什么重要结论? (20分)
- 四、何谓高斯链? 高斯链与自由联结链的差别? 高斯链的本质特征是什么? 在什么条件下高分子链呈现为高斯链, 即具有高斯链的形态? (10分)
- 五、聚合物结晶行为与小分子结晶行为有何共同之处? 又有何特征? (10分)
- 六、举出相容聚合物共混体系的三种典型例子, 并说明它们为什么是相容的? 举出不相容的聚合物共混体系的一种典型例子, 指出它们在性能上有何改进? 为什么? (10分)
- 七、指出重均分子量和数均分子量最重要的测定方法各一种, 它们适用的分子量范围? 可用于测量哪些热力学参数和分子参数? 为何测定? (10分)
- 八、名词解释(10分)
- 高分子链序列结构    ⑤. 高分子球晶尺寸范围
3. 挤出胀大    4. 溶度参数    5. 分子量分布宽度

# 中国科学院

## 一九九六年招收硕士学位研究生入学考试试题

### 试题名称: 高分子化学

#### 一、名词解释(10分)

1. 动力学链长    2. 竞聚率    3. 凝胶化  
4. 临界胶束浓度    5. 邻近基团效应

#### 二、选择题(每小题选一最佳答案, 24分)

1. 能够提高聚合速率而不降低聚合度的方法是  
a. 本体聚合    ☒ b. 乳液聚合  
c. 悬浮聚合    d. 溶液聚合
2. 在低转化率时就能获得高分子量聚合物的方法是  
a. 熔融缩聚    b. 溶液缩聚  
c. 界面缩聚    d. 固相缩聚
3. 制备分子量分布较窄的聚苯乙烯, 应选择  
a. 正离子聚合反应    ☒ b. 负离子聚合反应  
c. 配位聚合反应    d. 自由基聚合反应
4. 聚甲醛合成后要加入乙酸酐处理, 其目的是  
a. 洗除低聚物    b. 除去引发剂  
c. 提高聚甲醛热稳定性    d. 增大聚合物分子量
5. Ⅰ阶聚合物的合成条件是  
a.  $P < P_c$     b.  $P > P_c$   
c.  $P = P_c$     d.  $P \approx P_c$
6. 发生调聚反应的条件是  
a.  $R_p \gg R_{tr}$ ,  $R_i \approx R_p$     ☒ b.  $R_p \ll R_{tr}$ ,  $R_i \approx R_p$   
c.  $R_p \gg R_{tr}$ ,  $R_i < R_p$     d.  $R_p \ll R_{tr}$ ,  $R_i < R_p$
7. 下列单体中聚合上限温度( $T_c$ )最低的是  
a. 苯乙烯    ☒ b.  $\alpha$ -甲基苯乙烯  
c. 乙烯    d. 四氟乙烯
8. 下列单体在聚合反应时, 放热最多的是  
a. 苯乙烯    ☒ b.  $\alpha$ -甲基苯乙烯  
c. 乙烯    d. 四氟乙烯
9. 下列单体生成链自由基后, 活性最高者是

a. 苯乙烯

b. 乙酸乙烯酯

c. 丙烯腈

d. 丙烯酸甲酯

10. 要使丙烯腈与异丁烯进行交替共聚, 必须

a. 加压

b. 加入  $\text{ZnCl}_2$

c. 低温

d. 等摩尔加入

11. 不能用 Ziegler-Natta 引发剂进行立构定向聚合的单体是

a. 苯乙烯

b. 丁烯

c. 异戊二烯

d. 乙酸乙烯酯

12. 当  $f_1 = 0.5$  时, 所得共聚物链结构单元序列长度分布最窄的是

a.  $r_1 = 1, r_2 = 1$

b.  $r_1 = 5, r_2 = 0.5$

c.  $r_1 = 0.1, r_2 = 0.1$

d.  $r_1 = 0.8, r_2 = 1.2$

三、由适当单体合成下列聚合物, 写出反应式及必要条件(16分)

1. 丁二烯-苯乙烯-丁二烯三嵌段共聚物

2. 聚苯乙烯磺酸型阳离子交换树脂

3. 涤纶

4. 聚芳酰亚胺

四、计算题(25分)

1. 已知在某一聚合条件下, 由羟基戊酸缩聚形成聚羟基戊酸酯的重均分子量为 18400, 请计算:

(1) 已酯化的羧基百分数。

(2) 所得聚合物的数均聚合度和数均分子量。

(3) 两倍于上述数均聚合度的聚合物生成几率。(9分)

2. 丙烯酸( $M_1$ )和苯乙烯( $M_2$ )在  $60^\circ\text{C}$  下的竞聚率为  $r_1 = 0.25, r_2 = 0.15$ 。

(1) 求恒比共聚点

(2) 画出  $F_1 \sim f_1$  组成示意图

(3) 当投料中  $M_1$  为 20% (重量) 时, 瞬时共聚物组成中  $M_1$  的含量应为多少?(8分)

3. 用 BPO 来引发苯乙烯聚合, 各基元反应的活化能为  $E_d = 125.6 \text{ kJ/mol}$ ,

$E_p = 32.6 \text{ kJ/mol}$ ,  $E_t = 10 \text{ kJ/mol}$ , 计算从  $60^\circ\text{C}$  到  $80^\circ\text{C}$   $R_p$  和  $X_n$  分别变化的倍数。(8分)

五、说明与解释题(25分, 每小题 5分)

1. 在苯溶液中用  $\text{RLi}$  引发苯乙烯聚合, 总增长速率  $R_p$  与  $[\text{RLi}]$  的  $1/2$  次方成正比, 而当加入适量的极性溶剂(如 THF)时,  $R_p$  则与  $[\text{RLi}]$  的 1 次方成正比, 为什么?

2. 象丙烯这样的  $\alpha$ -烯烃用自由基引发剂引发聚合时, 难以获得高分子量的聚合物, 为什么? 若要获得高分子量聚合物, 宜采用什么方法?

3. 己内酰胺可以用多种方式(正、负离子及水)引发开环聚合, 但难以和其它类型的环状单体(如环醚, 内酯及环烯烃)共聚, 为什么?

4.  $60^\circ\text{C}$  下苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯和氯乙烯分别进行自由基聚合, 终止方式有什么不同? 对聚合物分子量的影响如何?

5. 列举目前高分子科学与工业发展的主要特点:

# 中国科学院

## 一九九七年招收硕士学位研究生入学考试试题

### 试题名称:高聚物结构与性能(B)

#### 一、名词解释:

1. 聚合物驻极体
2. 高分子离子导体一例
3. 高分子单晶
4. 主期结晶与次期结晶
5. 球晶生长速率
6. 玻璃化转变
7. 高分子液晶
8. 增韧
9. 增容
10. 典型聚合物应力应变曲线

#### 二、举例说明高分子链构型变化和构象变化可能引起性能发生变化。(各举三例)

三、如何鉴别大分子链在 $\theta$ 溶剂中呈现为高斯链? 如何理解大分子链在 $\theta$ 溶剂中处于无扰状态? 那些参数有特征值?

#### 四、高聚物分子运动的特点是什么? 各对性能有何影响?

五、什么是高聚物的蠕变、应力松弛和动态力学行为? 由它们可定义出什么样的粘弹性特征量?

六、高聚物熔体剪切粘度具有分子量依赖性, 写出它们的经验关系, 指出临界分子量的物理意义和不同高分子材料(纤维、塑料和橡胶)加工成型的要求。

七、举例说明电子导电聚合物和离子导电聚合物导电能力和特征, 它们分别可能有什么用途?

八、高分子溶液发生相分离时, Flory-Huggins 相互作用参数  $X_1$ , 如何变化? 化学位-组成分数曲线有何特征? 相分离的临界条件是什么? 写出临界条件下的相互作用参表示式。

九、指出测定重均分子量和数均分子量的方法各一种, 并说明所测分子量是重均和数的依据何在? 同一聚合物样品的  $M_w$  和  $M_n$  数据能告诉我们什么?

分数分配: 第一题: 20 分

其余各题: 10 分

# 中国科学院

## 一九九七年招收硕士学位研究生入学考试试题

### 试题名称: 高分子化学

#### 一、选择题(24分)(每小题选择1最佳答案)

1. 当下列体系进行共聚反应时, 聚合速度几乎为“0”的体系是:

- A. 95%醋酸乙烯酯+5%苯乙烯
- B. 95%苯乙烯+5%醋酸乙烯酯
- C. 95%醋酸乙烯酯+5%氯乙烯

2. 下列单体在相同条件下进行本体聚合, 出现自动加速现象时, 转化率最高的单体是:

- A. 丙烯腈
- B. 甲基丙烯酸甲酯
- C. 醋酸乙烯酯

3. 苯乙烯在下列溶剂中进行聚合反应, 发现聚合物分子量最小的溶剂是:

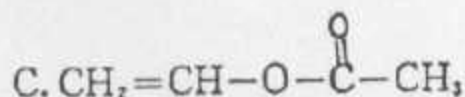
- A. 2-氯丁烷
- B. 四氯化碳
- C. 氯仿

4. 下列单体进行自由基共聚时, 发现有一单体对只能得到均聚产物, 这一单体对是:

- A. 苯乙烯-乙烯基吡啶
- B. 苯乙烯-马来酸酐
- C. 苯乙烯-丙烯腈
- D. 乙基乙烯基醚-醋酸乙烯酯

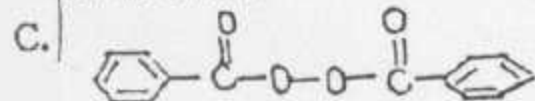
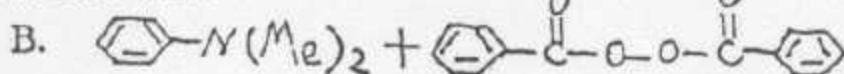
5. 下列单体在70℃下进行自由基聚合, 当聚合条件相同时, 得到聚合物最少的是:

- A.  $\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{COOCH}_3$
- B.  $\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2$



6. 在60℃下用下列方式引发单体聚合, 测得聚合物的分子量相等。若提高聚合反应温度至80℃, 则聚合速率最大的引发方式是:

A. 紫外光照射



7. 聚合反应生成的聚甲醛, 通常要用乙酸酐处理, 这是为了

- A. 洗去低分子量产物;
- B. 提高聚合物的热稳定性

C. 提高聚合物的抗氧化性

8. 用 Ziegler-Natta 催化剂引发丙烯聚合时, 为了控制聚丙烯分子量, 最有效的方法是:

- A. 增加 I - II 族金属烷基化合物的用量
- B. 适当降低反应温度
- C. 加入适量的氢气

9. 下列哪一种聚合物降解时所得的单体产率最高

- A. 聚甲基丙烯酸甲酯
- B. 聚氯乙烯
- C. 聚苯乙烯
- D. 聚丙烯腈

10. 异丁烯聚合的引发剂或催化剂应是:

- A. 偶氮二异丁腈
- B. 丁基锂
- C. Ziegler-Natta 催化剂
- D. 三氯化铝·水

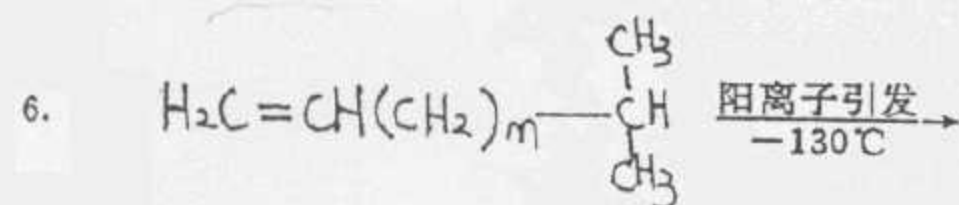
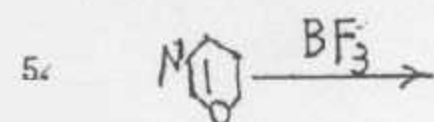
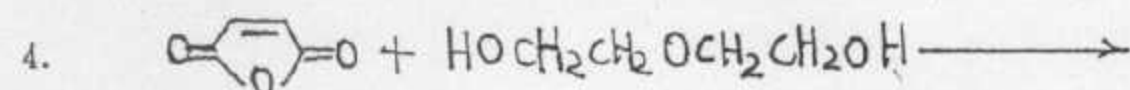
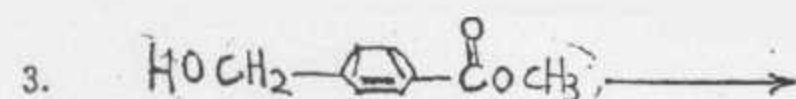
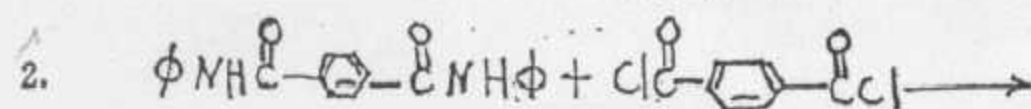
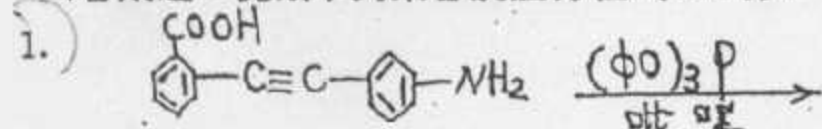
11. 丙烯在下列催化剂表面进行定向聚合, 其中有一种晶型表面是非活性的, 它是:

- A.  $\alpha$  晶型  $\text{TiCl}_3$
- B.  $\beta$  晶型  $\text{TiCl}_3$
- C.  $\gamma$  晶型  $\text{TiCl}_3$
- D.  $\delta$  晶型  $\text{TiCl}_3$

12. 在适当的溶剂中, 离子型聚合的活性中心可能有多种形式, 对聚合反应速率贡献最大的是:

- A. 自由离子
- B. 被溶剂隔开的离子对
- C. 紧密离子对
- D. 共价键结合

二、合成题—完成下列聚合反应方程式(18 分)



### 三、实验题(12分)

1. (5分)为保证贮存稳定,市售的单体如苯乙烯,甲基丙烯酸甲酯等单体中常含有哪类化合物?在实验如何进行纯化处理?
2. (7分)自由基聚合反应动力学常数( $k_p$ )的测定常采用膨胀计法,它依据的基本原理是什么?如何进行膨胀计法的实验操作(列出要点)?

### 四、解释题(20分)

1. 低密度聚乙烯中往往含有支链丁基和乙基。试用反应式说明这些支链是如何产生的。
2. 将顺丁烯二酸酐和1,2-二苯基乙烯分别在自由基引发剂作用下进行均聚反应,均得不到聚合产物,而若将该两种单体放在一起,则可以进行共聚,试说明原因。
3. 大多数通用聚酰胺材料为脂肪族聚酰胺,而聚酯则多为芳香族聚酯。
4. 采用 $\alpha$ -氨基酸很难得到尼龙-4、尼龙-5。
5. 聚脲比类似结构的聚酰胺有较高的熔点。

### 五、计算题(28分)

1. (9分)邻苯二甲酸酐与等摩尔季戊四醇进行缩聚。  
(1)按 Carothers 法求凝胶点  
(2)按统计法求凝胶点  
(3)对所得的结果进行讨论。
2. (9分)在  $60^\circ\text{C}$  下 BPO 引发苯乙烯进行聚合反应, BPO 的半衰期  $t_{1/2} = 19.25$  小时, 引发效率  $f = 0.5$ ,  $K_p = 145 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $K_t = 3.125 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。  
①求聚合反应速率  $R_p$ 。  
②求动力学链长  $\nu$ 。  
③若为双基终止反应,求聚苯乙烯分子量(苯乙烯比重为  $0.832 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )。
3. (10分)在不同的配比下,反式丁烯二酸二乙酯( $M_1 = 172$ )及氯乙烯( $M_2 = 62.5$ )进行共聚反应,控制转化率在 4% 以下即终止反应。测得共聚物中的氯含量,结果列于下表中。

序号	投料中单体摩尔比		共聚物中氯含量(Wt%)
	$M_1$	$M_2$	
1	1.3	1.0	11.51
2	0.81	1.0	13.9

- (1)试用截距法的公式计算  $r_1$  和  $r_2$  的值。
- (2)若进料中,单体  $M_1$  的摩尔分数为 0.5,求起始共聚物的组成。
- (3)采用何种方法可保持所得共聚物的组成不变?

# 中国科学院

## 一九九八年招收硕士学位研究生入学考试试题

### 试题名称: 高分子化学

#### 一、名词解释(10分)

1. 活性聚合
2. 有规立构聚合物
3. 热塑性与热固性聚合物
4. 基团孤立效应
5. 笼蔽效应

#### 二、选择最佳答案(20分)

1. 凝胶效应现象就是:

- A. 凝胶化
- B. 自动加速效应
- C. 凝固化
- D. 胶体化

4. 当两种单体的 Q 值相差很大时, 可以推断其聚合行为是:

- A. 难以共聚
- B. 理想共聚
- C. 交替共聚
- D. 恒比共聚

3. 进行乳液聚合时, 应选择的引发剂为:

- A. AIBN
- B.  $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_5 + \text{BPO}$
- C.  $\text{H}_2\text{O}_2$
- D.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OOH} + \text{FeSO}_4$

4. 在乙酸乙烯酯的自由基聚合反应体系中加入苯乙烯时, 会发生

- A. 聚合反应加速
- B. 聚合反应减速
- C. 分子量降低
- D. 分子量增大

5. 解释配位聚合反应中等规立构控制机理的模型为

- A. 单体-单体相互作用
- B. 溶剂-单体相互作用
- C. 配位体-单体相互作用
- D. 单体-聚合物相互作用

6. 在具有强溶剂化作用的溶剂中进行阴离子聚合反应时, 聚合速率将随反离子的体

积增大而:

A. 增加

B. 下降

C. 不变

D. 无规律变化

7. 能用阳离子和阴离子聚合获得高分子量聚合物的单体是:

A. 环氧丙烷

B. 三氧六环

C. 环氧乙烷

D. 四氢呋喃

8. 用自由基聚合反应获得的聚乙烯带有一些短支链,其原因应归于:

A. 大分子链间的链转移反应

B. 向引发剂的链转移反应

C. 向单体的链转移反应

D. 大分子内的链转移反应

9. 在聚合物的热降解过程中,单体回收率最高的聚合物是:

A. 聚苯乙烯

B. 聚乙烯

C. 聚丙烯酸甲酯

D. 聚四氟乙烯

10. 在自由基聚合反应中导致聚合速率与引发剂浓度无关的可能原因是发生了:

A. 初级终止

B. 单基终止

C. 双基终止

D. 扩散控制终止

### 三、问答题(30分)

1. 为什么丙烯和甲基丙烯酸酯都含有烯丙基结构,后者能顺利地进行自由基聚合反应,而前者则不能?

2. 乳液聚合和悬浮聚合都是将单体分散在介质水中,乳液聚合可以做到提高聚合反应速率而不降低聚合物分子量,但悬浮聚合则不能,为什么?

3. 进行缩聚反应时,只有在高转化率下才可获得高分子量的聚合物,若用二元胺和二元酰氯进行界面聚合时,却在低转化率下就能得到高分子量的聚合物,两者在聚合机理上有什么不同?

4. 在自由基聚合条件下,苯乙烯( $r_1=0.52$ )与甲基丙烯酸甲酯( $r_2=0.46$ )能否生成恒比共聚物?在怎样的条件下才能实现(要求画出  $F_1 \sim f_1$  示意图)?

5. 逐步聚合、链式聚合和活性聚合反应在分子量与转化率的关系上有何不同(以示意图加以解释)?在分子量分布上有何差别?

四、用适当单体合成下列聚合物,写出反应方程式并注明引发剂体系及必要的条件(15分)。

1. 聚甲醛

2. 聚(2,6-二甲基苯醚)

3. 丁基橡胶

4. 环氧乙烷-苯乙烯-环氧乙烷三嵌段共聚物

5. 苯乙烯-马来酸共聚物

五、计算题(25分)(原子量: H: 1.01; O: 16.00; C: 12.01)

1.  $60^{\circ}\text{C}$  下以过氧化苯甲酰作为引发剂进行苯乙烯本体聚合反应动力学研究, 引发剂用量为单体重量的 0.2%, 测得  $R_p = 0.255 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \cdot \text{s}$ , 自由基平均寿命为 0.82 秒, 聚苯乙烯动力学链长为 2460. 若已知  $60^{\circ}\text{C}$  苯乙烯的密度为  $0.887 \text{ g/cm}^3$ , 引发剂的引发效率为 0.8, 试求  $k_d$ 、 $k_p$  和  $k_t$  三种速率常数和自由基稳态浓度, 并比较  $R_i$ 、 $R_p$  和  $R_t$  三种速率的大小. (10 分)

2. 将精制的苯乙烯 2 摩尔溶于绝对无水的四氢呋喃中, 再迅速混入含  $1.0 \times 10^{-3}$  摩尔蔡钠的四氢呋喃, 得到 1 升溶液. 30 分钟时测得苯乙烯单体的浓度为 1M, 如果反应过程中体积不发生变化, 试计算 30 分钟和 60 分钟时生成聚合物的分子量. (5 分)

3. 等摩尔的二元醇和二元酸进行缩聚反应的平衡常数为 200, 在密闭体系中可能达到的最大反应程度和数均聚合度各是多少? 如果单体起始浓度为 1M, 要使数均聚合度达到 200, 需减压除出生成的水, 试求残留水的浓度应低于多少? (10 分)

高分子化学部分(50分)

一、名词解释(10分, 每小题2分)

1. 官能团等活性概念
2. 调聚反应
3. 立构选择性聚合
4. 降解与共聚
5. 异构化聚合反应

二、选择题(12分, 每小题2分)

1. O-e 概念可以用于
  - A. 预测单体共聚合反应的竞聚率
  - B. 计算自由基的平均寿命
  - C. 预测凝胶点
  - D. 计算共聚物的组成
2. 当乳液聚合反应进入第二阶段后, 若补加一定量的引发剂, 将会出现
  - A. 聚合速率增大
  - B. 聚合速率不变
  - C. 聚合物分子量增大
  - D. 聚合物分子量不变
3. 异丁烯用  $\text{AlCl}_3\text{-H}_2\text{O}$  引发聚合反应时, 最为适合的溶剂是
  - A. 二氯甲烷
  - B. 四氢呋喃
  - C. 乙酸乙酯
  - D. 苯甲醚
4. 在下列聚合反应体系中, 当  $p=1, r=1$  时, 预测聚合物分子量分布最窄的是
  - A. 对苯二甲酸 + 对羟基苯甲酸
  - B. 对羟基苯甲酸
  - C. 均苯四甲酸 + 对羟基苯甲酸
  - D. 均苯三甲酸 + 对羟基苯甲酸
5. 丁基橡胶通常用硫磺作硫化剂, 而不用过氧化物, 这是因为过氧化物
  - A. 产生的自由基会引起链断裂发生降解
  - B. 反应不易控制
  - C. 毒性大
  - D. 难以发生交联反应
6. 欲在  $30^\circ\text{C}$  下进行苯乙烯的~~本体~~聚合反应, 引发剂应选择
  - A. BPO
  - B. AIBN
  - C. 过氧化氢 +  $\text{FeSO}_4$
  - D. BPO + 二甲苯胺

三、问答题(10分, 每小题5分)

1. 聚合反应中如何控制聚合物分子量是一个十分重要的问题, 试问缩聚反应通常可采用哪些方法对分子量进行控制? 各有何优、缺点?
2. 环氧乙烷、环氧丙烷和四氢呋喃都是环醚单体, 前二者均可进行阴离子开环聚合反应, 为什么四氢呋喃不能? 当用醇钠作引发剂时, 环氧乙烷阴离子开环聚合能获得高分子量聚合物, 环氧丙烷聚合物的分子量则很低, 这是为什么? 用何种引发剂(阴离子聚合机理)才能生成高分子量聚环氧丙烷?

#### 四、计算题(10分)

苯乙烯在四氢呋喃溶液中以萘钠作催化剂,  $25^{\circ}\text{C}$  下聚合, 苯乙烯和萘钠浓度分别为  $1\text{M}$  和  $0.001\text{M}$ . 反应 6 秒钟后, 苯乙烯浓度降到  $2.5 \times 10^{-3}\text{M}$ . 算:

- (1) 聚合反应速率
- (2) 增长速率常数
- (3) 反应 6 秒后聚合物的数均聚合度

五、用适当单体合成下列聚合物, 写出反应方程式, 并注明引发剂体系及必要的反应条件(8分, 每小题4分).

1. 聚碳酸酯
2. 维尼纶

#### 高分子物理部分(50分)

##### 一、名词解释(10分)

- |           |            |       |
|-----------|------------|-------|
| 1. 银纹     | 2. 扩张因子    | 3. 细颈 |
| 4. 普适校正曲线 | 10. 聚合物驻极体 |       |

二、为什么把高分子链称为“高斯链”? 高斯链与自由结合链的差别? 在什么条件下高分子链呈现为高斯链? (15分)

三、高聚物高弹性的特点是什么? 本质是什么? 举出两种典型的反映高聚物粘弹性的力学行为. (15分)

四、指出重均分子量和数均分子量最重要的测定方法各一种, 它们适用的分子量范围. 可用于测定哪些热力学参数和分子参数? (10分)

# 中国科学院

2000 年招收攻读硕士学位研究生入学考试试题  
科目：高分子化学与物理

高分子化学部分(50 分)

## 一、名词解释(10 分, 每小题 2 分)

1. 三相平衡点
2. 最高聚合温度
3. 凝胶化和凝胶点
4. S-顺式和 S-反式构象
5. 竞聚率

## 二、选择题(选一最佳答案, 12 分, 每小题 2 分)

1. 在缩聚反应中界面缩聚的最突出优点是  
A. 反应温度低  
B. 反应速度快  
C. 低转化率下获得高分子量聚合物  
D. 当量比要求严格
2. 能够引发四氢呋喃进行聚合反应的引发剂是 1999  
A.  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  超强酸  
B.  $\text{TiCl}_4-\text{AlR}_3$   
C.  $\text{H}_2\text{SO}_4$   
D.  $\text{BuLi}$
3. 可引发乙烯基丁基醚进行立构有规聚合的引发剂是  
A.  $\text{BuLi}$   
B.  $\text{TiCl}_4-\text{AlEt}_3$   
C.  $\text{CrO}_3-\text{SiO}_2$   
D. 三氯化硼乙醚络合物
4. 高密度聚乙烯与低密度聚乙烯的制备方法不同, 若要合成高密度聚乙烯, 应采用引发剂 Ziegler-Natta 催化剂  
A.  $\text{BuLi}$   
B.  $\text{TiCl}_4-\text{AlR}_3$   
C.  $\text{BF}_3-\text{H}_2\text{O}$   
D. BPO
5. 发生调聚反应的条件是 1999  
A.  $k_p \gg k_{tr}, k_s \approx k_p$   
B.  $k_p \gg k_{tr}, k_s < k_p$   
C.  $k_p \ll k_{tr}, k_s \approx k_p$   
D.  $k_p \ll k_{tr}, k_s < k_p$

6. 若在乳液聚合反应到达恒速阶段后提高反应温度, 将会出现  $R_p = \frac{10^3 N \pi k_p [M]}{N_A}$
- A. 聚合速率不变, 分子量下降 B. 聚合速率增加, 分子量下降  
C. 聚合速率和分子量不变 D. 聚合速率增加, 分子量不变

### 三、排序与填空(9分, 每小题3分)

1. 按聚合反应热从大到小排列下列聚合物  $C > A > B > D$
- A. 聚乙烯 93 B. 聚 $\alpha$ -甲基苯乙烯 75  
C. 聚四氟乙烯 163 D. 聚苯乙烯 73
2. 按自由基反应活性从大到小排列苯乙烯( $M_1$ )和乙酸乙烯酯( $M_2$ )的链增长反应  $D > A > B > C$
- A.  $M_2 \cdot + M_2$  B.  $M_1 \cdot + M_1$   
C.  $M_1 \cdot + M_2$  D.  $M_2 \cdot + M_1$
3. 一对单体发生理想共聚反应的条件是(A), 发生交替共聚反应的条件为(B), 难以发生共聚反应的条件则为(C).
- $r_1, r_2 = 0$   $r_1, r_2 = 1$   $r_1, r_2 > 1$

### 四、问答题(5分)

聚甲基丙烯酸甲酯的半寿命温度( $T_{1/2}=327^\circ\text{C}$ )和热失重率( $K_{350}=5.2\%$ )与聚丙烯酸甲酯的( $T_{1/2}=328^\circ\text{C}$ ,  $K_{350}=10\%$ )及聚异丁烯的( $T_{1/2}=348^\circ\text{C}$ ,  $K_{350}=2.7\%$ )很相近, 但热解聚的结果却大不一样, 甲基丙烯酸甲酯的单体收率可达 95%以上, 聚异丁烯的单体收率只 20%左右, 而聚丙烯酸甲酯的单体收率为零, 这是为什么? 请从聚合物结构及反应中间物等方面进行比较并加以解释(写出结构式)。

### 五、计算题(10分)

苯乙烯用叔丁基过氧化物作引发剂, 在  $60^\circ\text{C}$  的苯溶液中进行聚合, 引发剂浓度为  $0.01\text{M}$ , 单体浓度为  $1\text{M}$ , 引发速率  $R_i=4.0 \times 10^{-11}\text{mol/L}\cdot\text{s}$ ,  $R_p=1.5 \times 10^{-7}\text{mol/L}\cdot\text{s}$ .

(1) 试求  $\bar{P}_n$  值、动力学链长及平均聚合度。已知  $C_M=8.0 \times 10^5$ .

$$V = \frac{R_p}{R_i} \quad R_i = 2k_t f [I] \quad \bar{P}_n = \frac{R_p}{R_i}$$

$$\bar{P}_n = 2.25$$

和顺共面顺

2000年

$C_1=3.2 \times 10^{-4}$ ,  $C_2=2.3 \times 10^{-4}$ ,  $60^\circ\text{C}$  下苯乙烯的密度为  $0.869\text{g/ml}$ , 苯的密度为  $0.839\text{g/ml}$ , 苯乙烯的苯溶液为理想溶液。

(2) (1) 中所得的分子量在应用中偏高, 欲制得分子量为 85000 的聚苯乙烯, 拟采用正丁硫醇作调节剂, 问需要加入多少? 已知正丁硫醇的  $C_3$  为 21.0。

六、合成下列聚合物(写出反应式, 并注明必要的条件, 4分)

1. 有机玻璃

2. PET

**科目: 高分子化学与物理(高分子物理部分)**

一、名词解释 (10分)

1. 构型

2. 自由体积

3. 等规度

4. 介电松弛中的柯尔-柯尔圆

5. 溶度参数

二、高聚物高弹性的特点是什么? 本质是什么? (10分)

三、为什么把高分子链称为高斯链? 分别写出自由结合链、自由旋转链和等效自由结合链的均方末端距的表达式? 高分子的均方末端距是在什么条件下测定的? (10分)

四、(共 20 分, 每小题 5 分)

1. 聚乙烯和聚丙烯均为结晶聚合物, 为什么乙丙共聚物却是橡胶?

2. 列出至少四种测定高聚物玻璃化转变温度的实验方法。

3. 写出凝胶渗透色谱法测定分子量分布的简要原理?

4. 写出最重要的一种测定重均分子量的方法, 并指出还可用于测定哪些热力学参数和分子参数?

1995年考题

一、柔性、玻璃化转变、拉伸粘度、细颈、普适校正曲线

二、聚合物的链结构包含哪些因素? 何谓共聚物的序列结构? 研究序列结构的方法有哪些? 有规立构聚合物的序列结构包含什么内容?

三、聚合物的取向结构有哪些类型? 研究取向结构有哪些

第2版 共两版

中国科学院——中国科学技术大学  
2001年招收攻读硕士学位研究生入学考试试卷  
试题名称：高聚物的结构与性能

一、名词解释 (12分)

- 1、自由体积 2、构型 3、自由联结链 4、银纹  
5、介电松弛中的柯尔-柯尔圆 6、远程相互作用

二、什么是高聚物粘弹性的Maxwell模型？某一高聚物的力学松弛行为可用单一Maxwell模型来描述，施加外力使试样的拉伸应力为 $1.0 \times 10^3$ 帕斯卡，10秒后，试样长度为原始长度的1.15倍，移去外力后，试样的长度为原始长度的1.10倍，求Maxwell单元的松弛时间是多少？ (15分)

三、高分子 $\theta$ 溶液的理论意义是什么？在 $\theta$ 条件时，高分子溶液性质有哪些特点？列出至少两种测定 $\theta$ 温度或 $\theta$ 溶剂的实验方法？ (15分)

四、将下面两组中的四种聚合物按玻璃化转变温度由大到小的次序排列起来，并作简要说明：

- 1、聚乙烯 聚丙烯 聚氯乙烯 聚乙酸乙烯酯  
2、聚甲基丙烯酸甲酯 聚甲基丙烯酸正丙酯  
聚甲基丙烯酸正己酯 聚甲基丙烯酸正辛酯

再将下面两组中的几个聚合物按熔点由大到小的次序排列起来，并作简要说明：

- 3、聚丙烯 聚1-丁烯 聚1-戊烯 聚1-己烯  
4、聚乙烯 聚己二酸癸二酯 聚己二酰己二胺  
聚对苯二甲酰己二胺

(16分)

五、两种聚合物A和B的分子量分别为 $\bar{M}_A = 2.0 \times 10^5$ 和 $\bar{M}_B = 1.8 \times 10^6$ ，均方末端距 $\bar{h}_A^2 = 6.4 \times 10^3$ 纳米<sup>2</sup>和 $\bar{h}_B^2 = 8.1 \times 10^4$ 纳米<sup>2</sup>，扩张因子 $\chi_A = 2$ 和 $\chi_B = 3$ ，试由以上数据判断哪一种聚合物的柔顺性较好？ (10分)

试题名称：高聚物的结构与性能

第1页 共2页

$$A = \left( \frac{\bar{h}_0^2}{M} \right)^{1/2} \Rightarrow A = \left( \frac{\chi^2 \bar{h}^2}{M} \right)^{1/2}$$

$$\alpha = \left( \frac{\bar{h}^2}{\bar{h}_0^2} \right)^{1/2} \Rightarrow \alpha^2 \bar{h}^2 = \bar{h}_0^2$$

$$A = \alpha \left( \frac{\bar{h}^2}{M} \right)^{1/2}$$

$$A_A = 2 \times \left( \frac{6.4 \times 10^3 \times 10^{-18}}{2.0 \times 10^5} \right)^{1/2} = 3.58 \times 10^{-10}$$

$$A_B = 3 \times \left( \frac{8.1 \times 10^4 \times 10^{-18}}{1.8 \times 10^6} \right)^{1/2} = 6.36 \times 10^{-10}$$

$A_B > A_A$  故 聚合物A较柔顺

六、以液氮将熔融聚对苯二甲酸乙二醇酯<sup>DET</sup>淬火，得到透明的样品(I)，然后在接近它玻璃化转变温度( $T_g$ )下拉伸，拉伸后的样品(II)透明度明显下降，再将样品(II)在其 $T_g$ 与熔点( $T_m$ )之间放置一天，得到样品(III)，试问这三种聚合物样品的凝聚态结构有何不同？(12分)

七、简答题 (20分) <sup>从分子特点答</sup>

- 1、为什么说高分子运动是一个松弛过程？
- 2、光散射方法可用于测定哪种平均分子量、哪些热力学参数和分子参数？
- 3、聚合物结晶过程与Avrami方程的符合情况如何？
- 4、通常把高分子链称为高斯链，高斯链的本质特征是什么？
- 5、高聚物高弹性的本质是什么？

**中国科学院——中国科学技术大学**  
**2001 年招收攻读硕士学位研究生入学考试试题**  
**试题名称：高分子化学与物理**

**一、名词解释 (20 分, 每小题 2 分)**

- |              |              |         |
|--------------|--------------|---------|
| 1. 自动加速效应    | 2. 活性聚合反应    | 3. 界面聚合 |
| 4. 立构有规聚丙烯   | 5. 胶束与临界胶束浓度 | 6. 构型   |
| 7. 聚合物驻极体    | 8. 溶度参数      | 9. 银纹   |
| 10. 高分子链序列结构 |              |         |

**二、选择题(选一最佳答案, 12 分, 每小题 2 分)**

1. 两种单体的 Q 值和 e 值越相近, 就越
  - A. 难以共聚
  - B. 倾向于交替共聚
  - C. 倾向于理想共聚
  - D. 倾向于嵌段共聚
2. 当下列单体进行自由基聚合反应时, 最不容易发生交联反应的是
  - A. 丙烯酸甲酯—双丙烯酸乙二醇酯
  - B. 苯乙烯—丁二烯
  - C. 丙烯酸甲酯—二乙烯基苯
  - D. 苯乙烯—二乙烯基苯
3. 聚氨酯通常是由两种单体反应获得, 它们是
  - A. 己二醇—二异氰酸酯
  - B. 己二胺—二异氰酸酯
  - C. 己二胺—己二酸二甲酯
  - D. 三聚氰胺—甲醛
4. 聚甲醛通常是由三聚甲醛开环聚合制备的, 最常用的引发剂是
  - A. 甲醇钠
  - B. 盐酸
  - C. 过氧化苯甲酰
  - D. 三氟化硼— $H_2O$
5. 合成橡胶通常采用乳液聚合反应, 主要是因为乳液聚合
  - A. 不易发生凝胶效应
  - B. 散热容易
  - C. 易获得高分子量聚合物
  - D. 以水作介质价廉无污染
6. 合成线形酚醛预聚物的催化剂应选用
  - A. 草酸
  - B. 氢氧化钙
  - C. 过氧化氢
  - D. 正丁基锂

**三、排序与填空 (9 分, 每小题 3 分)**

1. 按聚合物热稳定性从大到小排列下列聚合物

- A. 聚甲基丙烯酸甲酯
  - B. 聚 $\alpha$ -甲基苯乙烯
  - C. 聚四氟乙烯
  - D. 聚苯乙烯
2. 按阴离子聚合反应活性从大到小排列下述单体
- A.  $\alpha$ -氰基丙烯酸乙酯
  - B. 乙烯
  - C. 甲基丙烯酸甲酯
  - D. 苯乙烯
3. 用统计学方法计算出的凝胶点总是比实验值 (A), 原因之一是 (B), 也有 (C) 的因素。

#### 四、问答题 (15 分)

- 为什么高压聚乙烯比低压聚乙烯的密度低? 聚合物结构有何差异? 聚合机理有何不同? 低密度聚乙烯的结构是怎样产生的? (3 分)
- 甲基丙烯酸甲酯能进行自由基聚合反应生成高分子量聚合物, 而异丁烯则不能, 为什么? (2 分)
- 高分子长链柔性的实质是什么? 近程相互作用是怎样影响高分子链柔性的? 远程相互作用又是怎样影响高分子链柔性的? (10 分)

#### 五、计算题 (20 分)

- 要求制备数均分子量为 15000 的聚酰胺, 若转化率为 99.5% 时:
  - 己二酸和己二胺的配比是多少? 产物的端基是什么?
  - 如果是等摩尔的己二酸和己二胺进行聚合反应, 当反应程度为 99.5% 时, 聚合物的数均聚合度是多少? (10 分)
- 什么是高聚物粘弹性的 *Maxwell* 模型? 某一高聚物的力学松弛行为可用单一 *Maxwell* 模型来描述, 施加外力使试样的拉伸应力为  $1.0 \times 10^3$  帕斯卡, 10 秒后, 试样长度为原始长度的 1.15 倍, 移去外力后, 试样的长度为原始长度的 1.10 倍, 求 *Maxwell* 单元的松弛时间是多少? (10 分)

#### 六、从适当的单体出发, 合成下列聚合物, 写出反应方程式并注明引发体系及必要的反应条件 (4 分, 每小题 2 分)。

- SBS
- 聚芳酰亚胺

七、简答题 （20 分，每小题 5 分）

- 1、 聚合物结晶过程与 *Avrami* 方程的符合情况如何？
- 2、 聚合物材料高弹性的本质是什么？
- 3、 写出重均分子量和数均分子量最重要的测定方法各一种，并指出还可用于测定哪些热力学参数和分子参数？
- 4、 列出至少四种测定高聚物玻璃化转变温度的实验方法。

中国科学院—中国科学技术大学  
2001 年招收攻读硕士学位研究生入学考试试题答案  
试题名称：高分子化学与物理

一、名词解释 (20 分, 每小题 2 分)

1. 自动加速效应：一般情况下，单体和引发剂浓度随转化率提高而降低，聚合反应速率也应随之下降。但在某些情况下，例如体系粘度增大或自由基被包埋时，正常的双基终止反应受阻，自由基浓度增大，自由基寿命延长，致使聚合速率不但下降，反而会上升，这种现象叫作自动加速效应。由于速度增加使粘度瞬间变的更大而失去流动性，成为胶冻状态，故又称作凝胶效应。

2. 活性聚合反应：是无终止的聚合反应，即当单体消耗完后，活性中心仍然存在，若再加入单体可继续发生聚合。聚合过程中不发生链转移反应，所得聚合物的分子量分布接近于单分散。

3. 界面聚合：两种单体分别溶解在两种互不相溶的介质中，聚合反应只能在两相的界面发生，故称界面聚合。例如，把二酰氯溶于氯仿，把二胺溶于水中，混合后就可以发生界面聚合，在界面上生成聚合物。

4. 立构有规聚丙烯：立构有规聚丙烯是指聚合物分子链中的不对称碳以某种构型有规律排列的聚丙烯，通常有两种，即等规聚丙烯和间规聚丙烯。等规聚丙烯中的不对称碳以同种构型出现，即—RRRRRR—或—SSSSS—，而间规聚丙烯则以两种构型相间排列，即—RSRSRS—。

5. 胶束与临界胶束浓度：乳化剂分子在介质中达到饱和溶解度后，就会产生数十个或数百个乳化剂分子的聚集体，这种聚集体被称作胶束；出现胶束时的乳化剂浓度，称为临界胶束浓度，用 CMC 表示。

6. 构型：构型是指分子中由化学键所固定的原子在空间的几何排列，要改变构型必须经过化学键的断裂和重组。

7. 高聚物驻极体：将高聚物电介质置于高压电场中极化，随即冻结极化电荷，可获得静电持久极化。这种具有被冻结的长寿命（相对于观察时间而言）非平衡电矩的高聚物称为高聚物驻极体。

8. 溶度参数：溶度参数是内聚能密度的平方根。

9. 高分子链序列结构：共聚物中不同结构单元的交替次数，不同结

构单元在分子链中的平均长度。

10. 银纹：聚合物在张应力作用下，于材料某些薄弱地方应力集中产生局部塑性形变，在材料表面或内部出现垂直于应力方向的微细凹槽。

## 二、选择题(每题选一最佳答案, 12 分, 每小题 2 分)

1. C                  2. B                  3. A                  4. D                  5. C                  6. A

## 三、排序与填空(9 分, 每小题 3 分)

1.  $C > D > A > B$                   2.  $A > C > D > B$   
3. A. 偏小                  B. 存在分子内环化反应                  C. 官能团不等活性

## 四、问答题(15 分)

1. 由于高压聚乙烯是通过自由基聚合获得的, 聚合物中有支链存在不利于聚合物链紧密堆砌, 而低压聚乙烯是通过配位聚合获得, 聚合物中支链极少, 有利于分子链紧密排列, 因此, 高压聚乙烯比低压聚乙烯的密度小。低密度聚乙烯的支链是由于向聚合物发生链转移反应造成的, 短支链是由分子内的链转移, 即尾咬反应生成的; 长支链则是由分子间的链转移反应产生的。(3 分)

2. 异丁烯不能进行自由基聚合反应, 是因为它存在烯丙基结构, 而烯丙基结构会发生自阻聚作用。甲基丙烯酸甲酯虽然也存在烯丙基结构, 但是, 由于双键与羰基相连, 有共轭作用, 使单体具有较高的活性, 而生成的自由基较为稳定, 有利于链增长, 不利于链转移反应; 相反异丁烯的单体活性低, 生成的自由基活性高, 利于链转移, 而不利于链增长反应, 因此得不到高分子量的聚合物。(2 分)

3. 根据熵增原理, 孤立高分子链在没有外力作用下总是自发地采取卷曲形态, 使构象熵趋于最大。这就是高分子长链柔性的实质。

近程相互作用是指高分子链相邻链节中非键合原子间相互作用, 这种相互作用总是使实际高分子的内旋转受阻。分子内旋转受阻的结果使得高

分子链在空间所可能有的构象数小于自由内旋转的情况，柔性减小。近程相互作用的大小主要取决于高分子的近程结构。一般来说，线型柔性链高分子的均方末端距可写为： $\overline{h^2} = nG_0 (1, \theta, \alpha, \beta)$

其中， $n$  是主链上单键的数目， $G_0$  是一个由高分子链近程结构所决定的几何因子。显然，均方末端距正比于分子量的一次方。

远程相互作用是指柔性链上相距较远的原子或基团由于主链上单键的内旋转而接近到小于范德华半径距离时所产生的排斥力。这是一种高分子链段间的排斥作用，它使得高分子链的均方末端距随分子量增长得要快一些， $\overline{h^2} \propto M^{1+\epsilon}$ ，这里  $\epsilon \geq 0$ 。（10 分）

## 五、计算题（20 分）

1. (1)  $-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$  重复单元的分子量是 226，那么结构单元的平均分子量  $M_0 = 226/2 = 113$

$$\overline{X}_n = \overline{M}_n / M_0 = 15000 / 113 = 132.7$$

$$\overline{X}_n = (1+r)/(1+r-2rP)$$

$$\text{当 } P=99.5\% \text{ 时, } \overline{X}_n = 132.7$$

$$(1+r)/(1+r-2rP) = (1+r)/(1+r-2r \times 99.5\%) = 132.7$$

$$\text{解得: } r = 0.995$$

当  $\text{COOH}/\text{NH}_2 = 0.995$  时，聚合物的端基均为  $\text{NH}_2$ ；当

$\text{NH}_2/\text{COOH} = 0.995$  时，聚合物所有的端基均为  $\text{COOH}$ 。

(2) 对于等摩尔的己二酸和己二胺： $\overline{X}_n = 1/(1-P)$

$$\text{此时, } \overline{X}_n = 1/(1-99.5\%) = 200$$

2. Maxwell 模型是由一个理想弹簧( $E$  为弹簧的模量)和一个理想粘壶( $\eta$  为液体的粘度)串联而成。模型受力时，两个元件的应力与总应力相等，而总应变则等于两个元件的应变之和。

由题意： $\sigma = 1.0 \times 10^3$  帕斯卡， $t = 10$  秒， $\epsilon = 1.15 - 1 = 0.15$

$$\text{因为: } \epsilon = \epsilon_1 + \epsilon_2, \quad \epsilon_1 = \sigma / E, \quad \epsilon_2 = (\sigma / \eta) t$$

$$\text{代入数据, 得: } (1.0 \times 10^3 / E) + (1.0 \times 10^3 / \eta) \times 10 = 0.15$$

又因为移去外力后，形变由粘壶提供，

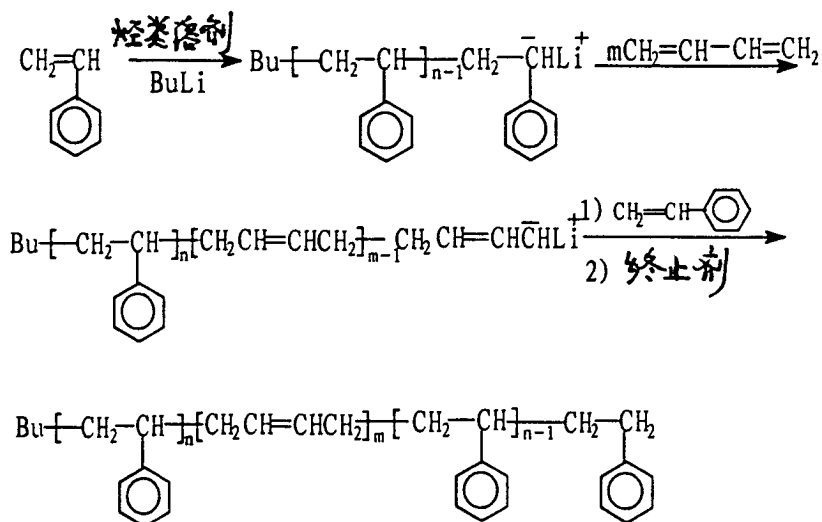
因此:  $(1.0 \times 10^3 / \eta) \times 10 = 1.10 - 1 = 0.10$ ,  $\eta = 1.0 \times 10^5$  帕斯卡·秒

$$1.0 \times 10^3 / E = 0.15 - 0.1 = 0.05, E = 2.0 \times 10^4 \text{ 帕斯卡}$$

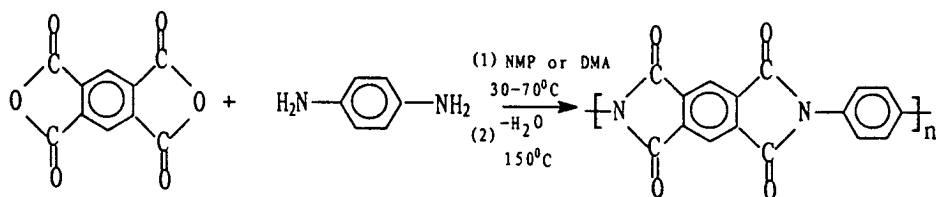
得: 松弛时间  $\tau = \eta / E = (1.0 \times 10^5) / (2.0 \times 10^4) = 5$  (秒)

六、用适当的单体合成下列聚合物, 写出反应方程式并注明引发体系及必要的条件 (4 分, 每小题 2 分)

### 1. SBS



### 2. 聚芳酰亚胺



七、

1、高聚物的结晶过程可以分为两个阶段, 符合 Avrami 方程的直线部分称作主期结晶, 偏离方程的部分称作次期结晶。

2、高聚物材料高弹性的本质是熵弹性。

3、最重要的测定重均分子量的方法是光散射法, 并可用于测定第二维利系数和高分子线团的旋转半径(均方末端距); 最重要的测定数均分子

量的方法是渗透压法，并可用于测定第二维利系数。

4、测定高聚物  $T_g$  的实验方法有：比容—温度曲线（膨胀计法）、形变—温度曲线（热机法）、介电损耗或介电系数—温度曲线（动态介电法）、力学模量或力学损耗—温度曲线法（动态力学法）、差热分析、核磁共振法、应力松弛、蠕变等。



# 中国科学院—中国科学技术大学

2002 年招收攻读硕士学位研究生入学考试试题

## 试题名称: 高聚物的结构与性能

一、名词解释: (共 16 分, 每小题 4 分)

1. 近程相互作用与远程相互作用;
2. 主期结晶与次期结晶;
3. 自由联结链和等效自由联结链;
4. 脆性断裂与韧性断裂。

二、1. 讨论高分子结构对链的柔顺性的影响: (5 分)

2. 再比较下列高分子链的柔顺性: (共 9 分, 每小题 3 分)

- (1) 聚氯乙烯, 聚碳酸酯, 聚甲醛, 聚乙烯
- (2) 聚乙烯, 聚二甲基硅氧烷, 纤维素, 聚甲基丙烯酸甲酯
- (3) 聚乙烯醇, 聚乙烯, 聚丙烯, 聚异丁烯

三、1. 将聚乙烯(PE)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)和聚苯乙烯(PS)从熔融态淬冷到室温, PE 是不透明的, 而 PET 和 PS 是透明的。为什么?

2. 将上述的 PET 透明试样, 在接近其玻璃化温度下进行拉伸, 发现试样外观由透明变为混浊。试从热力学观点来解释这一现象。

*力学上强边有应变, 取向。*

3. 在室温下, 将上述的 PS 透明试样进行拉伸, 发现试样内部出现很多明亮条纹。为什么? (共 12 分, 每小题 4 分)

四、用于模拟某一线型高聚物的蠕变行为的四元件模型的参数为:  $E_1 = 5.0 \times 10^8$  帕斯卡,

$E_2 = 1.0 \times 10^8$  帕斯卡,  $\eta_1 = 1.0 \times 10^8$  帕斯卡·秒,  $\eta_2 = 5.0 \times 10^{10}$  帕斯卡·秒。蠕变试验开始维持应力为  $\sigma_0 = 1.0 \times 10^8$  帕斯卡, 经 5 秒钟后, 将应力撤去, 求 10 秒钟时的应变值。(注: 弹簧与粘壶  $\eta_2$  并联组合成 Kelvin 模型, Kelvin 模型再与弹簧  $E_1$  和粘壶  $\eta_1$  串联组合成四元件模型。) (12 分)

五、说明高聚物粘弹性的时温等效与转换原理。当取玻璃化温度  $T_g$  作为参考温度时, 位移因子的温度依赖性服从什么方程? 写出此方程。(15 分)

六、聚氯乙烯和聚碳酸酯的溶度参数分别为 9.7 和 9.5, 四氢呋喃、二氯甲烷、环己酮和氯仿的溶度参数分别为 9.1、9.7、9.9 和 9.3, 试分析和判断这四种溶剂中哪些是聚氯乙烯的溶剂? 哪些是聚碳酸酯的溶剂? (11 分)

七、简要回答下列问题: (共 20 分, 每小题 4 分)

1. 凡是玻璃化温度低于室温的聚合物都可作橡胶用吗?

2. 在 B-S-B 型、S-B-S 型、S-I-S 型、I-S-I 型四种嵌段共聚物(B 代表丁二烯, S 代表苯乙烯, I 代表异戊二烯), 哪几种是热塑弹性体? 并说明理由。

3. 写出测定聚合物数均分子量、重均分子量和粘均分子量的方法各一种。

4. 写出 Cole-Cole 圆的方程。

5. 同一种高聚物在下列那种情况下链的均方末端距最大?

- (1) 良溶剂中;
- (2) 浓溶液中;
- (3) 熔体中;
- (4)  $\theta$  溶液中



# 中国科学院—中国科学技术大学

## 2002 年招收攻读硕士学位研究生入学考试试题

### 试题名称： 高分子化学与物理

#### 一、名词解释(20 分，每小题 2 分)

1. 胶束成核和均相成核
2. 调聚反应
3. Ziegler-Natta 引发剂与聚合反应
4. 理想共聚合反应
5. 热塑弹性体
6. 等效自由联结链
7. 次期结晶
8. 柔性链
9. 挤出物胀大
10. 细颈

#### 二、选择题(选一最佳答案, 12 分，每小题 2 分)

1. 已知一对单体在进行共聚合反应时获得了恒比共聚物，其条件必定是
  - A.  $r_1 = 1.5, r_2 = 1.5$
  - B.  $r_1 = 0.1, r_2 = 1.0$
  - C.  $r_1 = 0.5, r_2 = 0.5$
  - D.  $r_1 = 1.5, r_2 = 0.7$
2. 一个聚合反应中将反应程度从 97% 提高到 98% 需要 0—97% 同样多的时间，它应是
  - A. 链式聚合反应
  - B. 逐步聚合反应
  - C. 开环聚合反应
  - D. 界面聚合反应
3. 交联聚合物的合成要用少量二烯烃，下列聚合反应中初期就会发生凝胶化的体系是
  - A. 苯乙烯—二乙烯基苯
  - B. 苯乙烯—丁二烯
  - C. 丙烯酸甲酯—丙烯酸烯丙基酯
  - D. 丙烯酸甲酯—己二酸二乙烯酯
4. 如果将 A—B 和 B 单官能团单体的聚合物与 A—B 和 B 三官能团单体的聚合物比较，当  $r = 1$ ，反应程度趋于 1 时，发现分子量分布
  - A. 前者窄
  - B. 后者窄
  - C. 相同
  - D. 都趋于 2
5. 自由基本体聚合反应时，会出现凝胶效应，而离子聚合反应则不会，原因在于
  - A. 链增长方式不同
  - B. 引发反应方式不同
  - C. 聚合温度不同
  - D. 终止反应方式不同
6. 乳液聚合和悬浮聚合都是将单体分散于水相中，但聚合机理却不同，这是因为
  - A. 聚合场所不同所致
  - B. 聚合温度不同所致
  - C. 搅拌速度不同所致
  - D. 分散剂不同所致

#### 三、排序与填空(9 分，每小题 3 分)

1. 按聚合物热降解中单体的收率从大到小排列下列聚合物
  - A. 聚乙烯
  - B. 聚  $\alpha$ -甲基苯乙烯
  - C. 聚异丁烯
  - D. 聚苯乙烯



上存机

# 中国科学院 & 中国科学技术大学

## 2002 年硕士学位研究生入学考试试题参考答案

### 试题名称： 高分子化学与物理

#### 一、名词解释（20 分，每小题 2 分）

##### 1. 胶束成核和均相成核：

在乳液聚合反应中，对于水溶性小的单体，是通过自由基扩散进入胶束内引发单体聚合，使胶束变成乳胶粒子，这一过程叫胶束成核；对于水溶性较大的单体，除了胶束成核外，自由基还会引发水相中的单体聚合，聚合物发生沉淀并吸附乳化剂于表面，形成乳胶粒子，这叫做均相成核。

##### 2. 调聚反应：

当聚合反应体系满足条件  $k_p \ll k_{tr}$ ,  $k_a = k_p$  时，聚合速率不变，但聚合物分子量较小，只能获得低聚体，这种聚合反应称为调聚反应。

##### 3. Ziegler-Natta 引发剂与聚合反应

Ziegler-Natta 引发剂通常是由两个组分组成，即 I-III 族金属有机化合物，如  $R_3Al$ 、 $R_2AlCl$  等，和 IV-IIIIV 族过渡金属卤化物，如  $TiCl_3$ 、 $TiCl_4$  等。用 Ziegler-Natta 引发剂引发的聚合反应叫做 Ziegler-Natta 聚合反应。所得聚合物可以是立构有规结构，如等规聚丙烯，也可以是无规的，如聚乙烯。

##### 4. 理想共聚合反应：

当一对单体满足  $r_1 r_2 = 1$  的条件时，就会发生理想共聚合反应。之所以称为理想共聚是因为，共聚物与单体的组成曲线与理想混合溶液中的气液组成平衡曲线相似，故而得名。

##### 5. 热塑弹性体：

通常的弹性体，如橡胶，是通过化学反应是聚合物分子链发生交联才具有弹性；而热塑弹性体的弹性来之于聚合物分子链间物理交联，如氢键等分子间相互作用。普通橡胶，不能二次加工，而热塑弹性，即具有橡胶的弹性，又具有塑料的可塑性，可以多次进行成型加工。

##### 6. 等效自由联结链：

自由联结链是一个理想化的模型，它的分子是由足够多的不占有体积的化学键自由联结而成，内旋转时没有键角限制和位垒障碍，其中每个键在任何方向取向的几率都相等。实际的高分子链并不是自由内旋转的，在旋转时还有空间位阻效应以及分子间的各种远程相互作用，但是只要链足够长，并且具有一定的柔性，则仍旧可以把它当作自由联结链进行统计处理，即当作等效自由联结链，这种链的统计单元是主链上能够独立运动的最小单元，称作链段。

##### 7. 次期结晶：

高聚物的结晶过程可以分为两个阶段，符合 Avrami 方程的直线部分称作主期结晶，偏离方程的非线性部分称作次期结晶。

##### 8. 柔性链：

高分子长链在不受力的情况下，自发地采取蜷曲状态，表现出不同程度的柔性，因此通常称这种链为柔性链。

# 中国科学院 & 中国科学技术大学

## 2002 年硕士学位研究生入学考试试题参考答案

---

### 9. 挤出物胀大:

高聚物熔体在挤塑通过模头时, 由剪切应力、拉伸应力作用而储存的能量在通过模头后必须释放, 造成挤出制品尺寸大于模口尺寸的现象。它是高聚物熔体弹性的表现, 弹性效应是一种记忆效应, 高聚物出模口后要回复到它进模孔前的形状。

### 10. 细颈:

大多数聚合物在适宜的温度和拉伸速率下, 都能进行冷拉而成颈。达到屈服点后, 试样的截面突然变得不均匀, 出现一个或几个细颈, 此时细颈和非细颈部分截面积维持不变, 细颈部分不断扩展, 非细颈部分不断减少, 在应力-应变曲线上表现出来的特点是: 伸长不断增加, 应力几乎不变, 直至整个试样完全变为细颈为止。

### 二、选择题 (选一最佳答案, 12 分, 每小题 2 分)

1. C      2. B      3. A      4. B      5. D      6. A

### 三、排序与填空 (9 分, 每小题 3 分)

1. B>D>C>A      2. A>D>C>B  
3. A. 增长链不管长短均等活性;  
B. 分子量足够大, 引发反应消耗的单体可以忽略, 聚合速率由链增长速率表示;  
C. 稳态假定, 引发速度等于终止速度。

### 四、问答题 (31 分)

1.

(1) 基本特征: 无终止和链转移、活性中心长寿命; 数均聚合度与单体转化率成正比, 分子量可以通过单体量和引发剂量定量控制, 分布是单分散的。

(2) 用途: 聚合物端基功能团化、制备嵌段共聚物、合成分子量单分散聚合物作为分子量表征的标准、制备其它结构规整的聚合物。

(3) 种类: 阴离子聚合、阳离子聚合、基团转移聚合、原子转移“活性”自由基聚合。

### 2. 分子结构对链柔顺性的影响如下:

(a) 主链结构 主链上全部是单键的高分子通常比较柔顺, 例如: 主链由 C-C 键、C-O 键和 Si-O 键组成的大分子, 并且 C-O 键的内旋转较 C-C 键容易, Si-O 键又较 C-O 键容易, 所以聚二甲基硅氧烷是一种很好的橡胶, 脂肪族聚酯的柔性好于聚乙烯。由于芳杂环不能旋转, 主链上含有芳杂环的高分子链的柔性较差, 在较高温度下链段也不能运动, 这种材料具有耐高温的特点。对于有内双键的高分子链, 因双键不能旋转, 且连在双键上的原子或基团数目较单键为少, 使邻近双键的单键的内旋转位垒减小, 所以结构单元中含有内双键的聚合物具有较好的柔性, 如聚丁二烯和聚异戊二烯。但是含有共轭双键的高分子链不能内旋转, 是典型的刚性高分子, 如聚苯和聚乙炔。

(b) 侧基 侧基的极性对高分子链的柔顺性影响很大。侧基的极性越强, 其相互间的作用力越大, 单键的内旋转越困难, 因而链的柔顺性越差。如聚氯乙烯分子比聚乙烯分子的柔性差。对于非极性的侧基, 主要考虑其体积的大小和对称性。侧基体积越大, 空间位阻越大, 链的内旋转越不容易进行, 链的刚性增加, 如聚丙烯比聚乙烯的柔性差。但是聚异丁烯的每个链节上, 有两个

# 中国科学院 & 中国科学技术大学

## 2002 年硕士学位研究生入学考试试题参考答案

对称的侧甲基,使得主链间的距离增大,链间作用力减弱,柔性增加。

(c) 链的长短 假如分子的链很短,可以内旋转的单键数目很少,分子的构象数也很少,必然表现出刚性,小分子物质就没有柔性。当分子链足够长时,可发生内旋转的单键数目很多,因此高分子具有柔性。

下列各组高分子柔性增加的次序是:

- (1) 聚乙炔,聚碳酸酯, 聚氯乙烯,聚甲醛
- (2) 纤维素, 聚甲基丙烯酸甲酯,聚乙烯,聚二甲基硅氧烷

3.

(1) 当作用力时间比弛豫时间短得多时, 高聚物对外力作用的响应可能观察不出来, 或者运动单元根本来不及运动,因此不出现弛豫现象;而当作用力时间比弛豫时间长得多时, 可以观察到高聚物对外力作用的响应, 或者运动单元来得及运动,也无所谓弛豫;只有当这两种时间相当时,运动单元可以运动,但是又不能完全跟得上,表现出明显的弛豫现象。

(2) 虽然纤维素与聚乙烯醇的极性相似, 但由于纤维素分子中存在大量的内氢键, 使得纤维素分子极端刚硬, 水分子根本无法克服这种内氢键, 所以纤维素不溶于水。

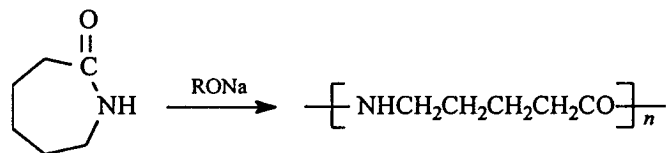
(3) 高弹性具有如下特点:

- a. 可逆弹性形变大, 最高可达 1000%, 即拉长 10 倍之多。而一般金属材料的弹性形变不超过 1%。
- b. 弹性模量小, 高弹模量约为  $10^5$  牛顿/米<sup>2</sup>, 而一般金属的弹性模量可达  $10^{10-11}$  牛顿/米<sup>2</sup>。
- c. 高聚物高弹模量随温度升高而正比地增加;相反, 金属材料的弹性模量随温度增加而减小。
- d. 在快速拉伸(绝热过程)时, 高弹材料的温度升高, 而金属材料则相反。
- e. 高弹性的本质是熵弹性, 而普弹性是能量的弹性。

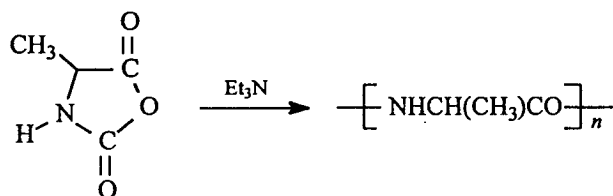
(4) 在用膨胀计测定玻璃化温度时, 降温速度越快, 所测的玻璃化温度不是越低, 而是越高。因为当降温速度很快时,链段运动跟不上,所以在较高的温度下链段的运动就被冻结了, 所测的玻璃化温度高。

五、写出尼龙-6 和聚( $\alpha$ -乙氨酸)的结构式和制备过程反应式, 并注明所使用的引发剂。(6 分)

尼龙-6:



聚( $\alpha$ -乙氨酸):



# 中国科学院 & 中国科学技术大学

## 2002 年硕士学位研究生入学考试试题参考答案

### 六、计算题 (22 分)

1.

基本方程:  $-d[M]/dt = k_p[M](fk_d[I]/k_t)^{1/2}$ ;  $-d[I]/dt = k_d[I]$ ;  $v = \Delta[M]/(f\Delta[I])$ 。

由引发剂半衰期可得:  $k_d = 4.01 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ;

由单体密度、单体及引发剂用量可得:  $[M]_0 = 9.3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ;  $[I]_0 = 0.001 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 。

由于反应时间较长, 需考虑引发剂浓度变化, 则:

$$\ln[M]_0/[M] = (k_p k_t^{1/2})(f k_d)^{1/2} [I]_0 (1 - e^{-k_d \Delta t/2})(2/k_d) ;$$

由此求得:  $k_p k_t^{1/2} = 3.41 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

由引发剂分解动力学方程, 求得  $\Delta[I] = 0.02 [I]_0$ ;

进一步求得动力学链长:  $v = 1.7 \times 10^4$ 。

2.

5 秒钟( $t_1$ )时, 四元件模型的蠕变为:

$$\varepsilon_1 = \frac{\sigma_0}{E_1} + \frac{\sigma_0}{E_2} (1 - e^{-t_1/\tau_2}) + \frac{\sigma_0}{\eta_3} t_1$$

其中  $\tau_2 = \eta_2/E_2 = 1.0 \times 10^8 / 1.0 \times 10^8 = 1$  (秒)

代入数值, 得:

$$\varepsilon_1 = \frac{1.0 \times 10^8}{5.0 \times 10^8} + \frac{1.0 \times 10^8}{1.0 \times 10^8} (1 - e^{-5/1}) + \frac{1.0 \times 10^8}{5.0 \times 10^{10}} \times 5 = 1.21$$

当外力撤去后, 弹簧的形变瞬间回复, 粘壶( $\eta_3$ )的形变不能回复, 而弹簧( $E_2$ )与粘壶( $\eta_2$ )并联的部分逐渐回复, 5 秒钟( $t_2 = 10$  秒-5 秒)后, 四元件模型的蠕变量为:

$$\varepsilon'_1 = \frac{\sigma_0}{E_2} (1 - e^{-t_1/\tau_2}) (e^{-t_2/\tau_2}) + \frac{\sigma_0}{\eta_3} t_1$$

$$\varepsilon'_1 = \frac{1.0 \times 10^8}{1.0 \times 10^8} (1 - e^{-5/1}) (e^{-5/1}) + \frac{1.0 \times 10^8}{5.0 \times 10^{10}} \times 5 = 0.01$$

(高分子物理部分)

1. 指出下列每组两个概念间的区别 (20分, 每小题4分)

1. 构型与构象; 2. 良溶剂与劣溶剂; 3. 主期结晶与次期结晶;  
4. 凝胶与冻胶; 5. 近程相互作用与远程相互作用.

什么是链段? 链段的运动对高聚物的性能产生什么影响? 链段运动有何特殊性? 写链段运动的温度依赖性的关系式, 如果有人说: “没有链段的运动就没有高分子链运动”, 你同意这种说法吗? 为什么? (20分)

2. 下面三组中的四个聚合物按玻璃化温度由大到小的次序排列起来, 并作简要说明.

10分, 每小题5分)

1. 聚乙炔; 聚二甲基硅氧烷; 聚对苯二甲酸乙二醇酯; 聚碳酸酯  
2. 聚乙炔; 聚丙烯; 聚异戊二烯 (顺式); 聚异戊二烯 (反式)

3. 答题 (25分, 每小题5分)

同一种高聚物在下列那种溶液中链的均方末端距最大? 并作简要说明.

- (1) 良溶剂的稀溶液中; (2) 劣溶剂的稀溶液中;  
(3) 良溶剂的浓溶液中; (4) 劣溶剂的浓溶液中.

高聚物的取向结构稳定吗? 为什么?

高分子无规线团的均方末端距与分子量的关系是什么?

高弹模量大约是多少? 高弹形变最大大约能达到多少?

分别写出测定数均分子量、重均分子量和粘均分子量的方法 (各一种).

数均分子量  $M_n$  为  $5 \times 10^4$  g/mol  
最大形变 100% 即  
伸长 10倍之多

重点  
(选做题)



# 中国科学院—中国科学技术大学

## 2004 年招收攻读硕士学位研究生入学考试试题

### 试题名称： 高分子化学和物理

### “高分子化学”部分

#### 一、名词解释（10 分，每小题 2 分）

1. 动力学链长
2. 逐步缩聚反应
3. 基团的孤立效应
4. 阻聚与缓聚
5. 理想共聚反应

#### 二、选择题（选一最佳答案，20 分，每小题 2 分）

1. 在乙酸乙烯酯的自由基聚合反应体系中加入苯乙烯时，会发生  
A. 聚合反应加速 B. 聚合反应减速  
C. 聚合速率不变 D. 阻聚现象
2. 解释配位聚合反应中等规立构控制机理的模型为：  
A. 单体-单体相互作用 B. 溶剂-单体相互作用  
C. 配位体-单体相互作用 D. 单体-聚合物相互作用
3. 用自由基聚合反应获得的聚乙烯带有一些短支链，其原因归于：  
A. 大分子链间的链转移反应 B. 向引发剂的链转移反应  
C. 向单体的链转移反应 D. 大分子内的链转移反应
4. 出现凝胶效应现象的原因是：  
A. 发生了交联反应 B. 扩散控制终止反应  
C. 搅拌不均匀 D. 引发剂用量过大
5. 能阴离子聚合获得高分子量聚合物的单体是：  
A. 丙烯 B. 异丁烯  
C. 乙烯丁基醚 D.  $\alpha$ -氰基丙烯酸乙酯
6. 甲基丙烯酸甲酯与甲基丙烯酸丙基酯进行共聚反应时，会发生  
A. 初期交联 B. 后期交联  
C. 不发生共聚 D. 不发生交联
7. 不易与马来酸酐发生交替共聚反应的单体是  
A. 1,2-二苯基乙烯 B. 苯乙烯  
C. 乙烯基丁基醚 D. 丙烯腈
8. 苯乙烯自由基溶液聚合时的溶剂不宜选择：  
A. 四氯化碳 B. 苯  
C. 乙酸乙酯 D. 四氢呋喃
9. 异丁烯用  $\text{AlCl}_3\text{-H}_2\text{O}$  引发聚合反应时，最为合适的溶剂是  
A. 二氯甲烷 B. AIBN  
C. 乙酸乙酯 D. 苯甲醚

10. 通常离子型聚合比自由基聚合反应速率大, 这是由于
- A. 离子型的  $k_p >$  自由基的  $k_p$       B.  $[M^+] > [M\bullet]$
- C.  $k_p/k_t > k_p/k_t^{1/2}$       D. B 和 C

### 三、简答题 (20 分, 每小题 5 分)

1. 进行缩聚反应时, 只有在高转化率下才可获得高分子量的聚合物, 若用二元胺和二元酰氯进行界面聚合时, 却在低转化率下就能得到高分子量的聚合物, 两者在聚合机理上有什么不同?
2. 甲基丙烯酸甲酯能进行自由基均聚合反应获得高分子量的聚合物, 而异丁烯则不能, 为什么?
3. 简述有机玻璃的合成过程, 并写出反应方程式, 注明反应引发体系及必要的条件。
4. 写出并描述下列聚合反应所形成的聚酯结构:

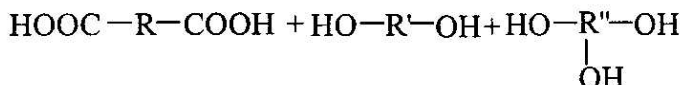
a:



b:



c:



聚酯结构与反应物相对量有无关系? 若有关系, 请说明差别。

### 四、计算题 (10 分)

计算由二元酸、三元酸和三元醇组成的三组份逐步聚合体系, 在比例分别为 (a) 3:1:3 (摩尔比) 和 (b) 1:1:2 (摩尔比) 时, 体系的交联点。

### 五、综合题 (15 分)

1. 什么是 Ziegler-Natta 引发剂? 它由哪些部分组成? 其作用是什么? (8 分)
2. 说明合成接枝共聚物的三种方法, 并举例说明。(7 分)

## “高分子物理”部分

### 一、名词解释 (20 分)

1. 第二维里系数
2. 链段
3. 介电松弛中的柯尔-柯尔圆
4. 溶胀
5. 高分子链的构型和构象

二、什么是聚合物粘弹性的时温等效和转换？它对聚合物粘弹性的实验测试有什么重要用途？WLF 方程给我们有什么重要结论？（20 分）

三、写出描述聚合物结晶的 Avrami 方程并说明其中参数的含义。聚合物结晶过程与该方程的符合情况如何？影响聚合物结晶过程的因素有哪些？（20 分）

四、指出高分子的分子量分布的三种测定方法，简述其原理，指明其特点。（15 分）

试题名称:

物理化学 (可以使用计算器)

下列一些基本常数供解题时参考:

所有解答 (填空、选择) 全部答在答题纸上

普朗克常数  $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ ; 玻兹曼常数  $k = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ ;光速  $c = 299792458 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ; 摩尔气体常数  $R = 8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 

一、选择题 (每小题 2 分, 共 40 分) (选择一个正确答案)

1. 饱和溶液中溶质的化学势  $\mu$  与纯溶质的化学势  $\mu^*$  的关系式为:

- (A)
- $\mu = \mu^*$
- (B)
- $\mu > \mu^*$
- (C)
- $\mu < \mu^*$
- (D) 不能确定

2. 下述哪一种说法错误?

- (A) 焓是定义的一种具有能量量纲的热力学量
- 
- (B) 只有在某些特定条件下, 焓变
- $\Delta H$
- 才与体系吸热相等
- 
- (C) 焓是状态函数
- 
- (D) 焓是体系能与环境能进行热交换的能量

3. 碘的三相点处在  $115^\circ\text{C}$  和  $12 \text{ kPa}$  上, 这意味着液态碘:

- (A) 比固态碘密度大 (B) 在
- $115^\circ\text{C}$
- 以上不能存在
- 
- (C) 在
- $p^\ominus$
- 压力下不能存在 (D) 不能有低于
- $12 \text{ kPa}$
- 的蒸气压

4. 下列诸过程可应用公式  $dU = (C_p - nR)dT$  进行计算的是:

- (A) 实际气体等压可逆冷却
- 
- (B) 恒容搅拌某液体以升高温度
- 
- (C) 理想气体绝热可逆膨胀
- 
- (D) 量热弹中的燃烧过程

5. 一个由气相变为凝聚相的化学反应在恒温恒容下自发进行, 有关的熵变为:

- (A)
- $\Delta S_{\text{体系}} > 0, \Delta S_{\text{环境}} < 0$
- ; (B)
- $\Delta S_{\text{体系}} < 0, \Delta S_{\text{环境}} > 0$
- 
- (C)
- $\Delta S_{\text{体系}} > 0, \Delta S_{\text{环境}} = 0$
- ; (D)
- $\Delta S_{\text{体系}} > 0, \Delta S_{\text{环境}} > 0$

6. 一个纯物质的膨胀系数  $\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{V} \times 1 \text{ m}^3 \cdot \text{K}^{-1}$  ( $T$  为绝对温度), 则该物质的摩尔恒压热容 $C_p$  将:

- (A) 与体积
- $V$
- 无关 (B) 与压力
- $p$
- 无关
- 
- (C) 与温度
- $T$
- 无关 (D) 与
- $V, p, T$
- 均有关

7. 已知在  $373 \text{ K}$  时, 液体 A 的饱和蒸气压为  $66662 \text{ Pa}$ , 液体 B 的饱和蒸气压为  $1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ , 设 A 和 B 构成理想液体混合物, 则当 A 在溶液中的物质的量分数为 0.5 时, 气相中 A 的物质的量分数应为:

- (A) 0.200 (B) 0.300 (C) 0.397 (D) 0.603

8. 某气体的状态方程为  $pV_m = RT + \alpha p$ , 其中  $\alpha$  为大于零的常数, 该气体经恒温膨胀, 其内能:  
(A) 不变 (B) 增大 (C) 减少 (D) 不能确定
9. 金的水溶胶的粘度与相同浓度的蛋白质水溶液相比, 其粘度:  
(A) 几乎相等 (B) 更大 (C) 更小 (D) 视金的直径大小而定
10. 反应速率与\_\_\_\_\_有关。  
(A) 反应物浓度 (B) 反应物浓度、温度  
(C) 反应物浓度、温度、催化剂 (D) 视反应条件而定
11. 表面活性剂的作用是:  
(A) 降低表面张力 (B) 增大表面张力 (C) 降低比表面积 (D) 增大比表面积
12. 催化剂的作用不包括:  
(A) 改变活化能 (B) 改变反应途径 (C) 改变产物选择性 (D) 改变反应平衡
13. 对于一个可逆反应, 其正反应的活化能与逆反应的活化能相比:  
(A) 相等 (B) 更大 (C) 更小 (D) 一般不相等
14. 自由基链反应:  
(A) 一定是直链反应 (B) 一定是支链反应 (C) 一定有引发反应 (D) 一定是气相反应
15. 若某一级反应的半衰期为 6 秒。如初始反应物浓度为  $C_0$ , 当反应进行到反应物浓度为初始浓度的  $1/16$  时, 所用反应时间为\_\_\_\_\_秒。  
(A) 12 (B) 18 (C) 24 (D) 48.
16. 对于有过量的 KI 存在的 AgI 溶胶, 下列电解质中聚沉能力最强者是:  
(A) NaCl (B)  $K_3[Fe(CN)_6]$  (C)  $MgSO_4$  (D)  $FeCl_3$
17. 哪一个电极是标准电极:  
(A) 离子选择性电极 (B) 氢离子选择电极 (C) 甘汞电极 (D) 氢电极
18. 某反应的速率常数的单位为  $\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ , 则该反应为 ( ) 反应。  
(A) 零级 (B) 一级 (C) 二级 (D) 不确定级数
19. 公式  $pV^\gamma = \text{const.}$  适用于:  
(A) 任何气体的绝热变化 (B) 理想气体的任何绝热变化  
(C) 理想气体的任何可逆变化 (D) 理想气体的绝热可逆可逆变化
20. 恒温时, B 溶解于 A 中形成溶液, 若纯 B 的摩尔体积大于溶液中 B 的偏摩尔体积, 则增加压力将使 B 在 A 中的溶解度:  
(A) 增加 (B) 减小 (C) 不变 (D) 不确定

二、判断题 (每小题 1 分, 共 20 分) (判断下列各题正确与否, 正确用 + 表示, 错误用 - 表示)

1. 通过绝热膨胀可以使理想气体的温度降低。
2. 通过节流过程可以使理想气体的温度降低。
3. 反应  $N_2O_4 = 2NO_2$  既可以在气相中进行, 也可以在  $CCl_4$  和  $CHCl_3$  为溶剂的溶液中进行。若

都用体积摩尔浓度来表示平衡常数  $K_c$ ，在相同温度时，这三种情况  $K_c$  都相同。

4. 绝热循环过程一定是可逆循环过程。
5. 不可逆过程的熵永不减少。
6. 在保持  $T$ 、 $p$  恒定时，往平衡体系中添加一种反应物种，有可能使体系组成向生成更多该添加物方向变化。
7. 任何等温循环都不能把热转化为功。
8. 不可逆等温循环一定耗功。
9. 可逆等温循环既不能把热转化为功，也不能把功转化为热。
10. 不可逆过程一定是自发的，自发过程一定是不可逆的。
11. 溶液的化学势等于溶液中各组分的化学势之和。
12. 酶化学反应是催化反应。
13. 表面活性剂在溶液最表层的浓度大于其在体相的浓度。
14. 光化学反应的量子效率小于或等于 1。
15. 氢电极的电极电势为 0.000V。
16. 表面张力与表面自由能的大小相等。
17. 一级化学反应的半衰期与浓度无关。
18. 发生氧化反应的电极为正极。
19. Langmuir 吸附等温式适用于物理吸附。
20. 水中加入表面活性剂能增大表面张力，所以容易起泡。

### 三、计算题（每小题 10 分，共 60 分）

1. 水的蒸气压与温度的关系如下： $\lg(p/\text{Pa}) = A - 2121/(T/\text{K})$ ， $A$  为一常数，其值决定于  $p$  所取的单位。问将 10 g 水置于温度为 323 K、体积为 10 dm<sup>3</sup> 的真空容器中，液态水尚存多少克？
2. 对  $N$  个单原子氟理想气体，在 1000 K 下实验测得它在电子基态、第一激发态和第二激发态的简并度和能谱分别为： $g_0 = 4$ ， $g_1 = 2$ ， $g_2 = 6$ ， $\tilde{\nu}_0 = 0$ ， $\tilde{\nu}_1 = 4.04 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$ ， $\tilde{\nu}_2 = 1.024 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ ，略去

其它更高的能级, 计算电子在这三个能级上的分布数。

3. 56.0℃时, 100 g 水中能溶解 3.31 g 对羟基苯甲酸。80℃时在 100 g 水中溶解 13.43 g, 试问在 60℃时的溶解度是多少?
4. 今有 A,B,C 三种液体, 其温度分别为 303 K, 293 K, 283 K。在恒压下, 若将等质量的 A 与 B 混合, 混合后终态温度为 299 K; 若将 A 与 C 等质量混合, 则终态温度为 298 K。试求 B 与 C 等质量混合的终态温度。(设所有混合过程均无热的损失)
5. 甲烷是一种室温效应气体, 在大气中其低温消除的主要途径是与 OH 自由基反应:



实验测量了在对大气化学有一定关系的温度范围内该气相双分子反应的反应速率常数(如下表)。

T (K)	298	291	286	278	273	268	263	258	253	249
k ( $10^6$ $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ )	3.03	2.69	2.29	1.97	1.70	1.55	1.30	1.10	0.960	0.900

- (1) 计算该反应的 Arrhenius 活化能  $E_a$ ;
- (2) 若 OH 自由基的浓度为  $1.5 \times 10^{-15} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{CH}_4$  的浓度为  $4 \times 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 计算在 263K 甲烷的消耗速率;
- (3) 估算该反应对全球甲烷的年消除量(地球的低大气层体积约为  $4 \times 10^{21} \text{ L}$ )。
6. 气体在毛细管内凝聚的原理是什么? 室温下(298K), 气体苯在 13X 分子筛(孔直径为 1.3nm) 孔内产生毛细管凝聚后的平衡压力是多少?(假设与毛细管壁的接触角为 0。298K, 苯的饱和蒸汽压为  $2.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ , 密度为  $0.88 \text{ g/cm}^3$ , 表面张力为  $0.028 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ 。)

#### 四、问答题(每小题 10 分, 共 30 分)

1. 试阐述浓差极化及其对电解过程的影响。
2. 试从“化学反应动力学(Chemical reaction kinetics)”与“化学反应动态学(Chemical reaction dynamics)”不同的角度解释化学反应的活化能。
3. 你是否有这样的经验, 当你走在刚退潮的细沙滩上时, 沙滩可以承受你的体重, 你在沙滩上走过只留下浅浅的脚印。而在干的沙滩或海水淹没的沙滩, 你的脚会陷进沙子里。请解释这种现象。

# 试题名称: 物理化学 (可以使用计算器)

## 一、选择题 (每小题 2 分, 共 40 分)

1. (A), 2. (D) 3. (D), 4. (C), 5. (B), 6. (B), 7. (C), 8. (A), 9. (C),  
10. (C), 11. (A), 12. (D), 13. (D), 14. (C), 15. (C), 16. (D), 17. (D), 18. (C),  
19. (D), 20. (A)

## 二、选择题 (每小题 1 分, 共 20 分)

1. +, 2. —, 3. —, 4. +, 5. —, 6. +, 7. +, 8. +, 9. +, 10. —,  
11. —, 12. +, 13. +, 14. —, 15. —, 16. +, 17. +, 18. —, 19. +, 20. —

## 三、计算题 (每小题 10 分, 共 60 分)

1. 已知水在 373 K 时的饱和蒸气压为  $p^3=101\ 325\text{ Pa}$ 。代入上式

$$\lg(101\ 325\text{ Pa/Pa})=A-2121/373(\text{K/K}) \quad \text{得 } A=10.6920 \quad (2\text{ 分})$$

$$\lg(p/\text{Pa})=10.6920-2121/(T/\text{K})$$

$$\text{在 } 323\text{ K 时 } \lg(p/\text{Pa})=10.6920-2121/323=-0.88026$$

$$p(323\text{ K})=13\ 348\text{ Pa} \quad (4\text{ 分})$$

按理想气体计算气相中水的物质的量

$$n=(1.0 \times 10^{-2}\text{ m}^3) \times (13\ 348\text{ N}\cdot\text{m}^{-2}) / (8.314\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \times 323\text{ K})$$

$$=0.049\ 71\text{ mol}$$

所以,容器内剩余液态水为

$$m=10\text{ g}-(18\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}) \times (0.049\ 71\text{ mol})=9.105\text{ g} \quad (4\text{ 分})$$

2. 因为  $\tilde{\nu}=1/\lambda=\nu/c=h\nu/hc=\varepsilon/hc$

$$\text{所以 } q_e=g_0\exp(-\varepsilon_0/kT)+g_1\exp(-\varepsilon_1/kT)+g_2\exp(-\varepsilon_2/kT)$$

$$=5.118 \quad (4\text{ 分})$$

$$\text{电子在基态上分布分数为: } N_0/N=g_0/q_e=0.782 \quad (2\text{ 分})$$

$$\text{电子分配在第一激发态上分布分数为: } N_1/N=[g_1\exp(-\varepsilon_1/kT)]/q_e$$

$$=0.218 \quad (2\text{ 分})$$

$$\text{电子分配在第二激发态的分布分数为: } N_2/N=[g_2\exp(-\varepsilon_2/kT)]/q_e$$

$$\approx 0 \quad (2\text{ 分})$$

3. 对羟基苯甲酸(s) = 对羟基苯甲酸(aq)

$$K_a=a(\text{aq})/a(\text{s})=a(\text{aq})=m/m^\theta \quad (2\text{ 分})$$

$$\text{dln}K_a/\text{d}T=\text{dln}(m/m^\theta)/\text{d}T=\Delta_rH_m/RT^2 \quad (2\text{ 分})$$

$$\ln[m(T_2)/m(T_1)] = \ln(S_2/S_1) = (\Delta_r H_m^s / R) \times (1/T_1 - 1/T_2)$$

$$\Delta_r H_m^s = 56.40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (4 \text{ 分})$$

$$\ln[S(333.15 \text{ K})/S(329.15 \text{ K})] = (\Delta_r H_m^s / R) \times (1/329.15 \text{ K} - 1/333.15 \text{ K})$$

$$S(333.15 \text{ K}) = 4.24 \text{ g}/(100 \text{ g H}_2\text{O}) \quad (2 \text{ 分})$$

4. A、B 混合:  $m(T_A - T')C_{p,A} = m(T' - T_B)C_{p,B}$  (3 分)

$$C_{p,B} = (3/2)C_{p,A} \quad C_{p,C} = (1/3)C_{p,A} \quad (2 \text{ 分})$$

B、C 混合:  $m(T_B - T)C_{p,B} = m(T - T_C)C_{p,C}$

$$T = 289.7 \text{ K} \quad (5 \text{ 分})$$

5. (1)  $\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$  (2 分)

将表中的数据代入计算,  $E_{a1} = 16.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} (T_2 = 298 \text{ K}, T_1 = 286 \text{ K})$

$$E_{a2} = 14.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} (T_2 = 286 \text{ K}, T_1 = 273 \text{ K})$$

$$E_{a3} = 16.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} (T_2 = 273 \text{ K}, T_1 = 263 \text{ K})$$

$$E_{a4} = 16.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} (T_2 = 263 \text{ K}, T_1 = 253 \text{ K})$$

平均活化能  $E_a = 16.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  (2 分)

(至少要计算任意两个温度区间的活化能, 然后取平均值。只要计算正确就给分。没有计算平均活化能扣 1 分, 无单位或单位错扣 1 分)

(2)

$$r = k[OH][CH_4] = 1.55 \times 10^6 \times 1.5 \times 10^{-15} \times 4 \times 10^{-8} = 9.3 \times 10^{-17} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) \quad (3 \text{ 分})$$

(3) 总消耗量 =

$$r \cdot t \cdot V = 9.3 \times 10^{-17} \times 365 \times 24 \times 3600 \times 4 \times 10^{21} = 1.2 \times 10^{13} (\text{mol}) = 1.9 \times 10^8 (\text{吨}) \quad (3 \text{ 分})$$

6. 毛细管内直径  $r$  非常小, 对于吸附, 相当于在小直径  $r$  凸面上的蒸气压, 气体容易凝聚; 对于已经吸附的气体, 形成了液体, 相当于在小直径  $r$  凹面上的蒸气压, 液体不容易蒸发。所以, 吸附的压力大于脱附的压力。 (5 分)

$$RT \ln(P/P_0) = -(2\gamma V_m / r) \quad (3 \text{ 分})$$

$$\ln(P/P_0) = -6.2$$

$$P = 40.6 \text{ Pa} \quad (2 \text{ 分})$$

四、问答题 (每小题 10 分, 共 30 分)

1. 浓差极化是由于电解过程中电极附近的离子浓度和本体溶液浓度产生了差别而引起的。由于浓度差别所引起的极化称为浓差极化。(2 分)

对于阴极, 当没有电流通过时,  $\phi_{\text{平}} = \phi^{\circ} - RT/zF \ln(1/C_0)$

有电流通过时, 设电极附近的浓度为  $C_c$  ( $C_c < C_0$ ),  $\phi_{\text{不可逆}} = \phi^{\circ} - RT/zF \ln(1/C_c)$

所以极化引起的阴极浓差超电势为:  $\eta_{\text{阴}} = \phi_{\text{平}} - \phi_{\text{不可逆}} = RT/zF \ln(C_0/C_c) > 0$  (4 分)

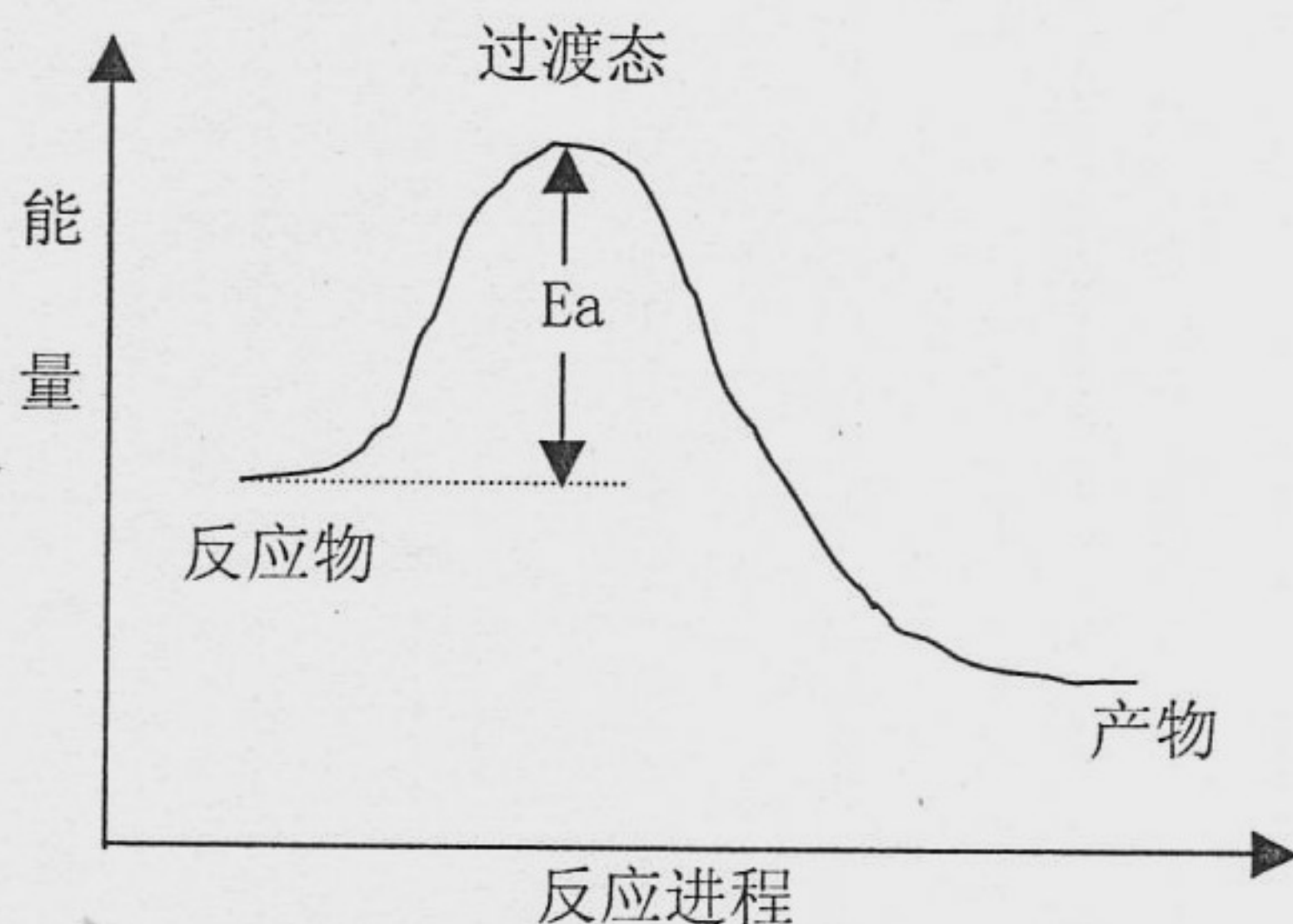
这使得阴极实际操作的电极电势比按本体浓度计算的理论值低; 同样可以证明极化使阳极实际操作的电极电势比按本体浓度计算的理论值高。(2 分)

总体效果是分解电压提高。即  $E_{\text{分解}} = E_{\text{平}} + \eta_{\text{阴}} + \eta_{\text{阳}}$  (2 分)

2. a. 能发生有效碰撞的分子称为活化分子。分子发生有效碰撞必须具有足够高的能量。活化分子的平均能量和反应物分子平均能量之差称为活化能 (3 分)

b. 活化能的准确定义应当是: 基元反应的过渡态与反应物之间的能量差。实验得到的活化能, 应当叫做表观活化能, 因为它不一定代表一个基元反应的过渡态能量与基态能量之差。(3 分)

图: 4 分



3. 沙子含有一定水时, 脚踩沙子相当于扩大了其中水的表面积, 表面张力会起作用, 从而脚并不陷入沙子里。在没有水或完全有水时, 脚踩沙子并没有改变水或沙子/空气的表面积, 因此脚就可以陷入到沙子里。(10 分)

# 试题名称: 物理化学B(可以使用计算器)

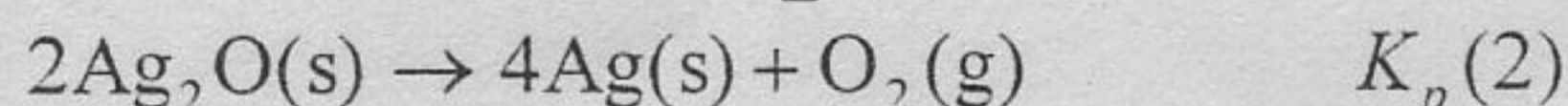
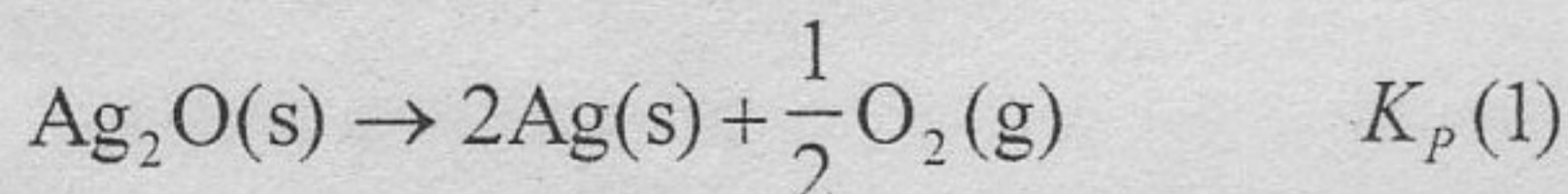
所有解答(填空、选择)全部答在答题纸上

一、选择题(每小题 2 分,共 40 分)(选择一个正确答案)

1. 一可逆热机与另一不可逆热机在其他条件都相同时,燃烧等量的燃料,则可逆热机牵引的列车行走的距离

- (A) 较长 (B) 较短 (C) 一样 (D) 不一定

2.  $\text{Ag}_2\text{O}$  分解可用下面两个计量方程之一表示,其相应的平衡常数也一并列出:



设气相为理想气体,且已知反应是吸热的,试判断下列结论哪个是正确的:

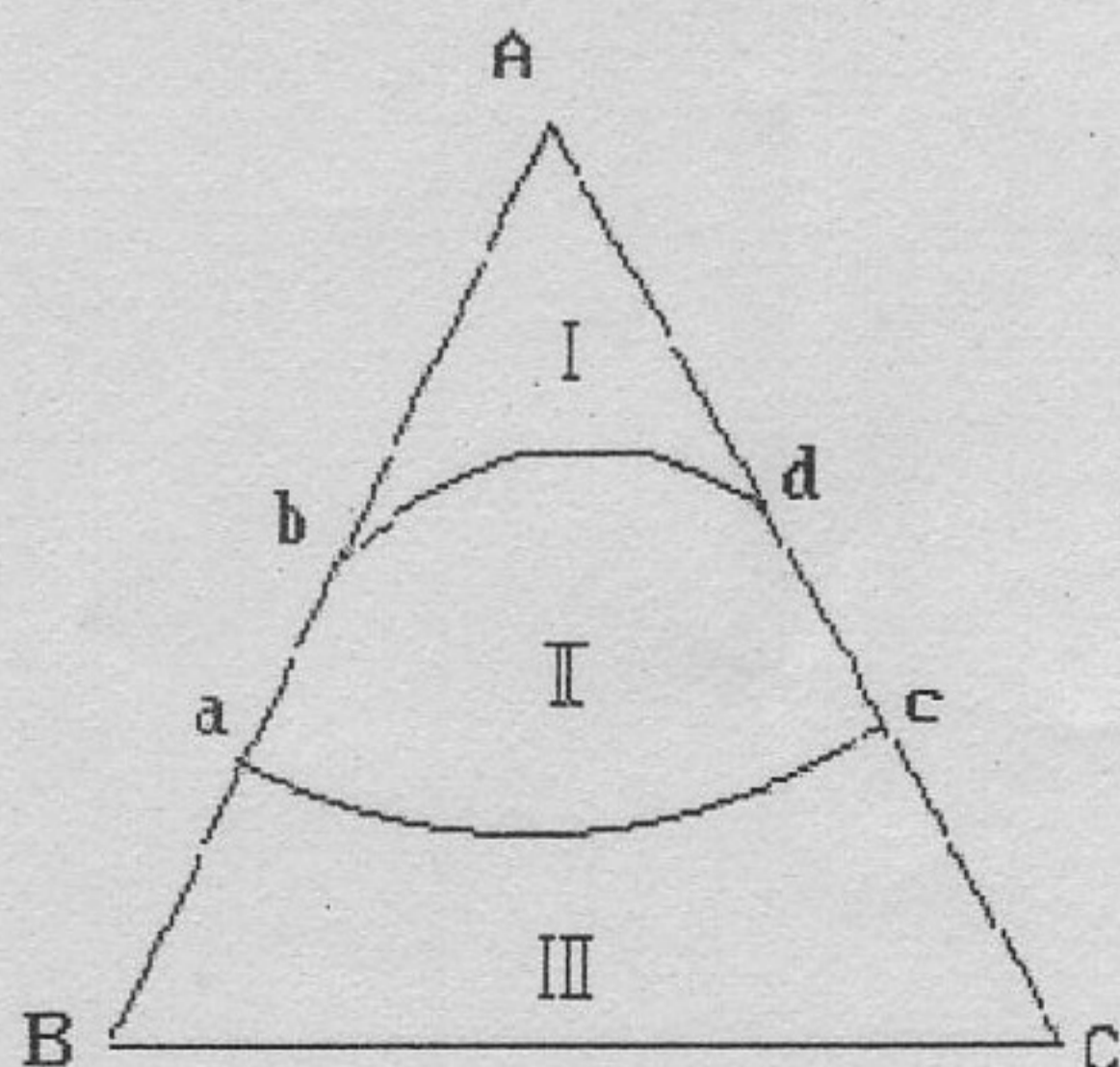
- (A)  $K_p(2) = K_p^{1/2}(1)$  (B)  $K_p(2) = K_p(1)$   
(C)  $K_p(2)$  随温度的升高而增大 (D)  $\text{O}_2$  气的平衡压力与计量方程的写法无关

3. 封闭体系中,若某过程的  $\Delta F = -W_R$ ,应满足的条件是:

- (A) 等温、可逆过程  
(B) 等容、可逆过程  
(C) 等温等压、可逆过程  
(D) 等温等容、可逆过程

4. 三液系的相图如下, bd 和 ac 把相图分为三个相区: I, II, III。每个相区所存在的相数为:

- (A) I 区 1, II 区 1, III 区 1  
(B) I 区 1, II 区 3, III 区 2  
(C) I 区 2, II 区 2, III 区 2  
(D) I 区 1, II 区 2, III 区 1



5. 反应  $\text{CO(g)} + \text{H}_2\text{O(g)} = \text{CO}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{(g)}$  在  $600^\circ\text{C}$ ,  $100\text{ kPa}$  下达到化学平衡, 当压力增大到  $5000\text{ kPa}$  时, 各气体的逸度系数为:

$$\gamma(\text{CO}_2) = 1.90 \quad \gamma(\text{H}_2) = 1.10 \quad \gamma(\text{CO}) = 1.23 \quad \gamma(\text{H}_2\text{O}) = 0.77$$

则平衡点:

- (A) 向右移动 (B) 不移动 (C) 向左移动 (D) 无法确定

6. 石墨的燃烧热

- (A) 等于  $\text{CO}$  生成热 (B) 等于  $\text{CO}_2$  生成热  
(C) 等于金刚石燃烧热 (D) 等于零

7. 下述说法哪一个错误?

- (A) 封闭体系的状态与其状态图上的点一一对应  
(B) 封闭体系的状态即是其平衡态  
(C) 封闭体系的任一变化与其状态图上的实线一一对应  
(D) 封闭体系的任一可逆变化途径都可在其状态图上表示为实线

8. 已知  $373\text{ K}$  时液体 A 的饱和蒸气压为  $133.24\text{ kPa}$ , 液体 B 的饱和蒸气压为  $66.62\text{ kPa}$ 。设 A 和 B 形成理想溶液, 当 A 在溶液中的摩尔分数为  $0.5$  时, 在气相中 A 的摩尔分数为:

- (A) 1 (B)  $1/2$  (C)  $2/3$  (D)  $1/3$

9. 下列过程中  $\Delta H$  为零的是

- (1) 绝热恒压没有非体积功时发生化学反应  
(2) 绝热恒容没有非体积功时发生化学反应  
(3) 实际气体不可逆循环过程  
(4) 理想气体不可逆恒温压缩

- (A) 1、2、3 (B) 2、3、4 (C) 3、4、1 (D) 4、1、2

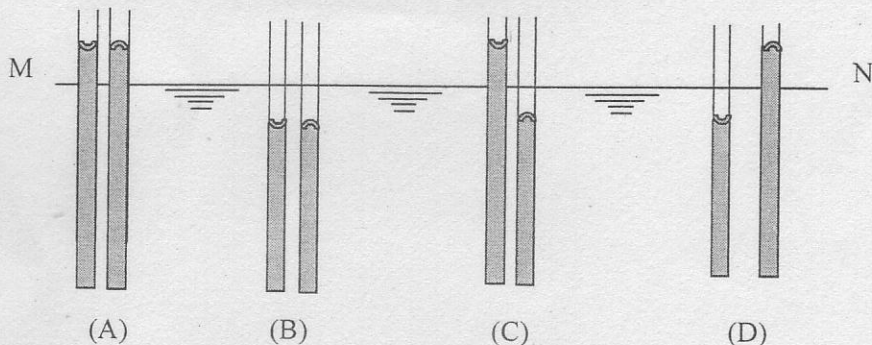
10. 恒温恒压下, 在 A 与 B 组成的均相体系中, 若 A 的偏摩尔体积随浓度的改变而增加时, 则 B 的偏摩尔体积将

- (A) 增加 (B) 减小 (C) 不变 (D) 不确定

11. 在原电池正极上发生\_\_\_\_\_; 在电解池正极上发生\_\_\_\_\_。

- (A) 氧化反应; 氧化反应 (B) 还原反应; 氧化反应  
(C) 氧化反应; 还原反应 (D) 还原反应; 还原反应

12. 将毛细管 a、b 放入液面为 MN 的液体中, 哪一个表示是正确的?



13. 哪个描述最能说明胶体体系?  
(A) 不均匀体系 (B) 超微多相体系 (C) 纳米体系 (D) 能产生光反射的体系
14. Einstein 对于哪种理论没有贡献?  
(A) 胶体的光散射定律 (B) 光化学定律 (C) 布朗运动 (D) 光电效应
15. 表面活性剂一般不可以作为:  
(A) 洗涤剂 (B) 吸附剂 (C) 湿润剂 (D) 起泡剂
16. 用过量的 KI 与  $\text{AgNO}_3$  反应制备 AgI 溶胶, 则 AgI 溶胶胶粒表面  
(A) 不带电 (B) 带正电 (C) 带负电 (D) 带电与外加电场有关
17. 氢气与氧气混合气体的爆炸限与\_\_\_无关。  
(A) 总压力 (B) 二者比例 (C) 温度 (D) 反应速率常数
18. 带电的高分子与电解质在半透膜两边的唐南 (Donnan) 平衡是\_\_\_平衡。  
(A) 电荷 (B) 渗透压 (C) 热力学 (D) 静态
19. 单分子反应是  
(A) 一级反应 (B) 二级反应 (C) 基元反应 (D) 复杂反应
20. 化学吸附与物理吸附的区别主要在于  
(A) 吸附量不同 (B) 吸附等温式不同 (C) 吸附热不同 (D) 在表面上的吸附位置不同

二、判断题 (每小题 1 分, 共 20 分) (判断下列各题是否正确, 正确用+表示, 错误用-表示)

1. 对于渗透平衡体系, 相律的形式应写成  $f=C-\Phi+3$ 。
2. 某一体系从始态经一个绝热不可逆过程到达终态。为了计算某些热力学函数的变量, 可以设计一个绝热可逆过程, 从同一始态出发到同一终态。
3. 气相中进行的反应  $\text{N}_2\text{O}_4 = 2\text{NO}_2$  (视为理想气体) 达到平衡时, 其平衡常数可用  $K_p$ 、 $K_c$ 、 $K_x$  表示。虽然为同一反应, 但  $K_p \neq K_c \neq K_x$ 。
4. 水的三相点温度为  $0.01^\circ\text{C}$ , 而水的冰点为  $0^\circ\text{C}$ , 这两个温度是由水的性质确定的, 是不能随意改变的。
5. 在  $pV_m = ZRT$  方程中,  $Z$  值的大小反映了实际气体偏离理想气体的程度。当  $Z>1$  时表明实际气体难压缩。
6. 封闭系统, 恒容  $\Delta U = Q_v$ 。
7. 在绝热恒容反应器中,  $\text{H}_2$  和  $\text{Cl}_2$  化合成  $\text{HCl}$ , 放热  $92.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 则  $\Delta U < 0$ 。
8.  $\Delta_r G_m^\ominus$  就是反应从开始直到平衡时系统的吉布斯函数变化值。

9. 对于实际溶液, 活度相当于“有效浓度”, 所以活度具有浓度的单位。
10. 300K 时, 纯水的蒸汽压为 3.565 kPa。某溶液中水的摩尔分数为 0.8, 与此溶液成平衡的气相中水的分压为 3.000 kPa, 水对拉乌尔定律是正偏差。
11. 从 0.5M 的  $\text{CuSO}_4$  溶液电解得到 1 摩尔的 Cu 与从 1M 的  $\text{AgNO}_3$  溶液电解得到 1 摩尔的 Ag 所用电量相同。
12. 在气相和固相中都可以形成胶体。
13. 任何级数化学反应的半衰期都与初始浓度有关。
14. 在水中加入物质 A, 则 A 在水表面层的浓度 A 大于其本体浓度。
15. 质量作用定律适用于基元反应。
16. 催化剂不参与所催化的化学反应, 因此反应前后无质量的变化。
17. Langmuir 吸附等温式适用于单分子层的化学吸附。
18. 一级反应与二级反应的速率常数的单位 (量纲) 相同。
19. 标准电极电势越大的金属越容易被氧化。
20. 酶催化反应过程中, 酶的浓度越大反应速率越大。

### 三、计算题 (每小题 10 分, 共 60 分)

1. 298 K 时, 测得当  $\text{CO}_2$  分压为  $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$  时,  $\text{CO}_2$  气体在水中的饱和浓度为  $0.0338 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。假设气体为理想气体, 溶液为稀溶液, 计算在 298 K 和  $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$  下  $\text{CO}_2$  溶解于 1 mol 水至饱和时, 体系的吉布斯自由能变化, 并指出所用标准态。
2. 一辆汽车的轮胎在开始行驶时的压力为 280 kPa。经过 3 h 高速行驶以后, 轮胎压力达到 320 kPa, 计算轮胎的内能变化是多少? 已知空气的  $C_{V,m} = 20.88 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 轮胎内体积保持不变为  $57.0 \text{ dm}^3$ 。(视空气为理想气体)
3. A 分子为理想气体, 设分子的最低能级是非简并的, 取分子的基态作为能量零点, 相邻能级的能量为  $\epsilon$ , 其简并度为 2, 忽略更高能级。
  - (1) 写出 A 分子的配分函数;
  - (2) 若  $\epsilon = kT$ , 求出高能级与最低能级上的最概然分子数之比;
  - (3) 若  $\epsilon = kT$ , 求出 1 mol 该气体的平均能量为多少  $RT$ ?
4. 一气体服从  $pV = nRT$  状态方程式,

$$C_{p,m} = (29.4 + 8.40 \times 10^{-3} T / \text{K}) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- (1) 计算  $C_{V,m}$ ;
- (2) 已知  $1\text{ mol}$  该气体的  $p_1 = 2026.5\text{ kPa}$ ,  $V_1 = 2.00\text{ dm}^3$ ,  
 $p_2 = 506.625\text{ kPa}$ ,  $V_2 = 8.00\text{ dm}^3$ , 请据此设计一绝热过程;
- (3) 计算 (2) 过程的  $\Delta U$  和  $\Delta H$
5.  $\text{Cl}_2 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$  为 1.5 级反应。
- (1) 试推导一个合理的反应机理与动力学表达式;
- (2) 该反应的总活化能大约是多少。(用  $\text{Cl-Cl}$  键能  $\varepsilon_{\text{Cl-Cl}}$ ,  $\text{H-H}$  键能  $\varepsilon_{\text{H-H}}$  表示)。
6. 在  $298\text{ K}$  时, 平面水面上水的饱和蒸气压为  $3168\text{ Pa}$ , 分别计算在该温度下半径为  $3\text{ nm}$  的水的小气泡内外的饱和蒸气压。已知水的表面张力为  $0.072\text{ N m}^{-1}$ , 水的密度为  $1000\text{ kg m}^{-3}$ 。

#### 四、问答题 (共 30 分)

1. 试列举两个典型的化学原电池并写出正负极的半反应及电池电动势的表达式。(10 分)
2. 解释或说明如下概念或问题:
- (1) 活化能 (7 分)
- (2) Langmuir 膜天平的原理和应用举例 (7 分)
- (3) 列举化学电池电动势测量的三个应用 (6 分)

试题名称: 物理化学B(可以使用计算器)

一、选择题 (每小题 2 分, 共 40 分)

1. (A), 2. (A) 3. (A), 4. (D), 5. (C), 6. (B), 7. (C), 8. (C), 9. (C),  
10. (B), 11. (B), 12. (C), 13. (B), 14. (A), 15. (B), 16. (C), 17. (D), 18. (C),  
19. (D), 20. (C)

二、选择题 (每小题 1 分, 共 20 分)

1. +, 2. —, 3. +, 4. —, 5. +, 6. —, 7. —, 8. —, 9. —, 10. +,  
11. —, 12. +, 13. —, 14. —, 15. +, 16. —, 17. +, 18. —, 19. —, 20. +

三、计算题 (每小题 10 分, 共 60 分)

1. 以 1 mol 溶液为基准

$$\begin{aligned}\Delta G_m &= \Delta G_m(\text{H}_2\text{O}) = \mu(\text{sln}, \text{H}_2\text{O}) - \mu^*(\text{H}_2\text{O}) \\ &= RT \ln x(\text{H}_2\text{O}) \quad (4 \text{ 分}) \\ &= 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298 \text{ K} \\ &\quad \times \ln(1000 \text{ g} / 18.02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}) / (1000 \text{ g} / 18.02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} + 0.0338 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \times 1000 \text{ g} / 1000 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}) \\ &= -1.51 \text{ J} \quad (3 \text{ 分})\end{aligned}$$

水的标准态为温度  $T$  压力为  $p^\ominus$  的纯态。 (3 分)

$$\begin{aligned}2. \quad \Delta U &= n C_{V,m} (T_2 - T_1) \quad (4 \text{ 分}) \\ &= (C_{V,m} / R) (p_2 - p_1) V \quad (3 \text{ 分}) \\ &= 20.88 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times (320000 \text{ Pa} - 280000 \text{ Pa}) \times 57.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3 / 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 5726.0 \text{ J} \quad (3 \text{ 分})\end{aligned}$$

$$3. (1) q = \sum_i g_i \exp(-\varepsilon_i / kT) = g_0 \exp(-\varepsilon_0 / kT) + g_1 \exp(-\varepsilon_1 / kT)$$

$$= 1 + 2 \exp(-\varepsilon / kT) \quad (3 \text{ 分})$$

$$\begin{aligned}(2) N_1 / N_0 &= [g_1 \exp(-\varepsilon_1 / kT)] / [g_0 \exp(-\varepsilon_0 / kT)] \\ &= 2 \exp(-kT / kT) = 2/e = 73.6\% \quad (3 \text{ 分})\end{aligned}$$

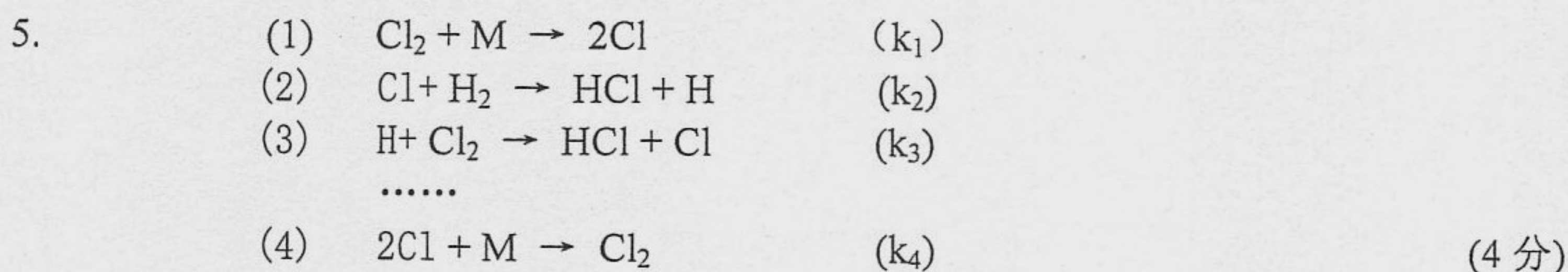
$$\begin{aligned}(3) \text{ 因为 } N_1 / N_0 &= 0.736 \quad N_1 + N_0 = L \\ \text{所以 } N_1 &= (0.736 / 1.736) L \quad (2 \text{ 分})\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}U &= N_0 \varepsilon_0 + N_1 \varepsilon_1 = N_1 \varepsilon_1 = N_1 kT \\ &= (0.736 / 1.736) \times L kT = 0.424 RT \quad (2 \text{ 分})\end{aligned}$$

4. (1)  $C_{V,m} = C_{p,m} - R = (21.1 + 8.40 \times 10^{-3} \text{ T/K}) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  (3 分)

(2)  $p_1 V_1 = p_2 V_2$ , 因为为恒温过程, 所以  $\Delta U = 0$ , 又因为  $Q = 0$ , 则  $W = 0$   
所以设计的过程是一绝热无功过程。在无其它功情况下, 可设计为绝热自由膨胀过程。 (4 分)

(3) 理想气体绝热自由膨胀过程,  $\Delta U = 0$ ,  $\Delta H = 0$  (3 分)



采用稳态近似,

$$d[\text{Cl}]/dt = d[\text{H}]/dt = 0$$

$$d[\text{Cl}]/dt = 2k_1[\text{Cl}_2][\text{M}] - k_2[\text{Cl}][\text{H}_2] + k_3[\text{Cl}_2][\text{H}] - 2k_4[\text{Cl}]^2[\text{M}] = 0$$

$$d[\text{H}]/dt = k_2[\text{Cl}][\text{H}_2] - k_3[\text{Cl}_2][\text{H}] = 0$$

$$[\text{Cl}] = (k_1/k_4[\text{Cl}_2])^{1/2}$$

$$d[\text{HCl}]/dt = 2k_2(k_1/k_4)^{1/2}[\text{Cl}_2]^{1/2}[\text{H}_2]$$
 (3 分)

.....

$$E_a = 0.3(\epsilon_{\text{Cl-Cl}} + \epsilon_{\text{H-H}})$$
 (3 分)

6. 在外侧,  $RT \ln(P/P_0) = (2\gamma V_m/r)$ ,  $P = 4489.8 \text{ Pa}$  (5 分)

在外侧,  $RT \ln(P/P_0) = -(2\gamma V_m/r)$ ,  $P = 2235 \text{ Pa}$  (5 分)

## 四、问答题 (共 30 分)

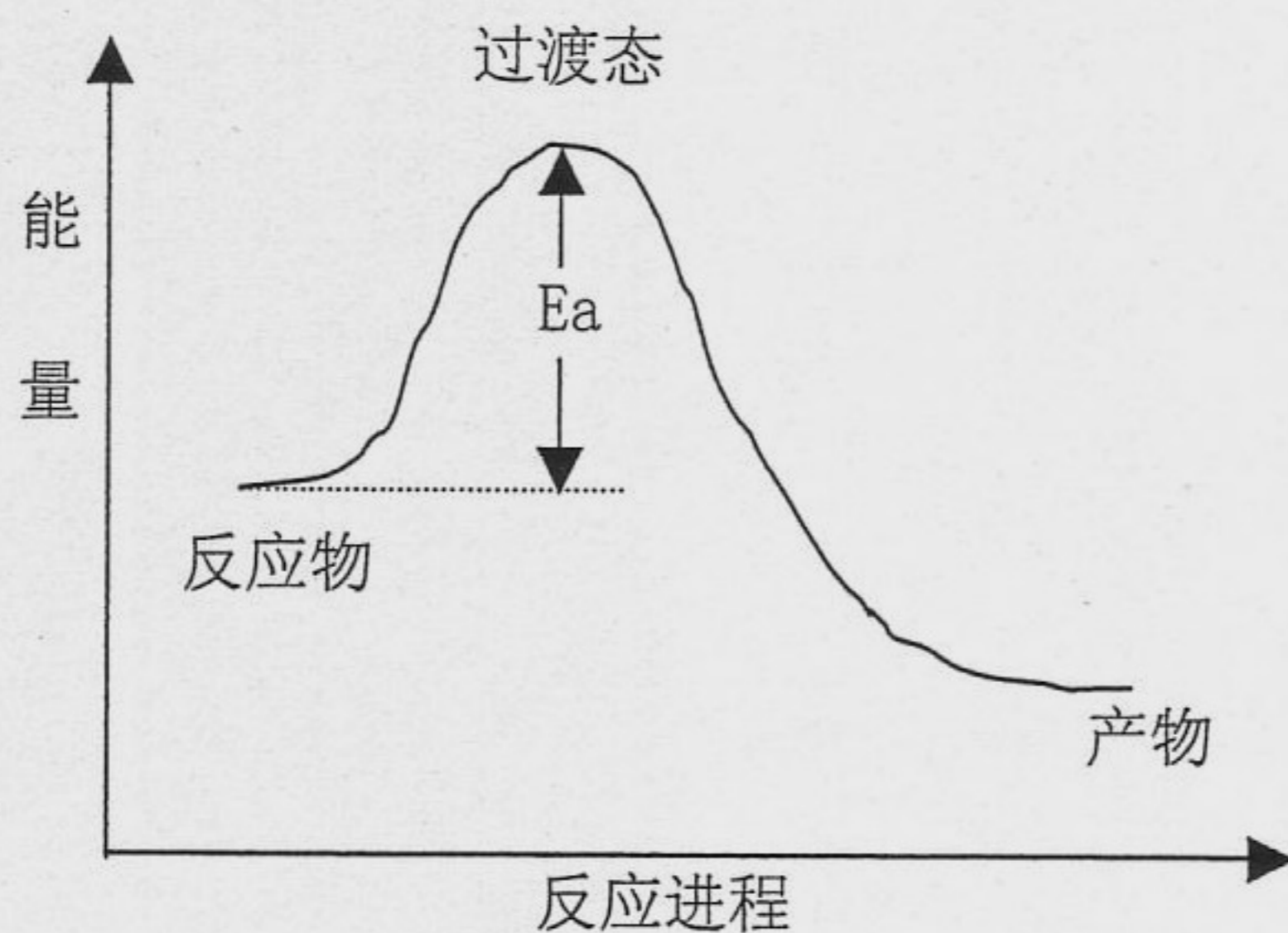
1. 每个化学电源的阴极、阳极半反应各 1.5 分, 电池电动势的表达式 2 分。

2. (1)

a. 能发生有效碰撞的分子称为活化分子。分子发生有效碰撞必须具有足够高的能量。活化分子的平均能量和反应物分子平均能量之差称为活化能。(3 分)

b. 活化能的准确定义应当是: 基元反应的过渡态与反应物之间的能量差。实验得到的活化能, 应当叫做表观活化能, 因为它不一定代表一个基元反应的过渡态能量与基态能量之差。(2 分)

图：2 分



(2) 原理：

在油滴铺展过程中，如果在水面上有一长度为  $l$  的非常薄的浮片。由于不溶物分子在表面上的自由运动对单位长度薄片有一种推动力  $\pi$ ，使浮片移动的距离  $dx$ 。因此对浮片所做的功为  $\pi l dx$ 。当浮片移动了  $dx$  以后，不溶物的膜增加的面积为  $l dx$ ，所以体系的吉布斯自由能减少了  $(\gamma_0 - \gamma) l dx$ ，这就是体系所做的功。

$$\pi l dx = (\gamma_0 - \gamma) l dx$$

$$\pi = \gamma_0 - \gamma$$

$\gamma_0$  是纯水的表面张力， $\gamma$  是加入不溶物后的表面张力， $\pi$  为表面压。

应用：拉制 LB 膜；准确测定表面张力。

答题要点：叙述正确 3 分

表面压推导 2 分

应用（举一例即可） 2 分

(3) 溶度积（离子浓度积）；pH；化学传感器等，每例 2 分。