

江西师范大学硕士研究生入学考试初试科目
考试大纲

科目代码、名称: 854 物理化学

适用专业: 070304 物理化学

一、考试形式与试卷结构

(一) 试卷满分及考试时间

本试卷满分为 150 分, 考试时间为 180 分钟。

(二) 答题方式

答题方式为闭卷、笔试。

试卷由试题和答题纸组成; 答案必须写在答题纸相应的位置上。

(三) 试卷题型结构

选择题: 10 题, 每小题 1 分, 共 10 分

填空题: 5 题, 第 1、3 题及第 2 题的第一空每空 2 分, 其余每空 1 分, 共 15 分

计算题: 6 题, 除一题 25 分, 其余每题均为 20 分, 共 125 分

二、考查目标(复习要求)

全日制攻读硕士学位研究生入学物理化学科目考试要求考生系统掌握本学科的基本知识、基础理论和基本方法, 并能运用相关理论和方法分析、解决化学实验和工业生产中的实际问题。

三、考查范围或考试内容概要

第一章 气体(不考)

第二章 热力学第一定律

1. 掌握功、焓、热容、内能等基本概念及其相关公式
2. 热力学第一定律
3. 理想气体和实际气体的热力学能和焓的变化
4. 绝热过程方程式及功
5. Carnot 循环 6. Joule-Thomson 效应
7. 化学反应中的热效应。

第三章 热力学第二定律

1. 热力学第二定律
2. Carnot 定理
3. 熵及其相关计算

4. Gibbs 自由能、Helmholtz 自由能及其计算
5. 热力学基本关系式及其应用
6. 利用热力学判据判断过程的方向和限度
7. 热力学第三定律

第四章 多组分系统热力学及其在溶液中的应用

1. 多组分系统组成表示方法
2. 偏摩尔量的加和公式
3. 稀溶液中的两个经验定律
4. 不同状态下各组分的化学势表达式及某些符号的物理意义
5. 稀溶液的依数性及相关计算。

第五章 相平衡

1. 相、组分、自由度、相律等基本概念
2. Clausius-Clapeyron 方程及相关计算
3. 单组分、二组分、三组分相图。

第六章 化学平衡

1. 化学平衡定义及平衡条件
2. 在等温等压条件下反应方向的判据
3. 平衡常数的表达式
4. 影响平衡移动的因素及其相关计算。

第七章 统计热力学基础（不考）

第八章 电解质溶液

1. 法拉第定律
2. 离子的电迁移和迁移数
3. 电解质的导电能力（电导、电导率、摩尔电导率）
4. 电解质的活度及活度因子
5. 德、拜-休克尔极限公式
6. 强电解质溶液理论。

第九章 可逆电池的电动势及其应用

1. 可逆电极的类型及电极反应
2. 可逆电池的热力学
3. 电动势产生的机理
3. 电动势测定的应用
4. 利用 Nernst 方程进行相关计算。

第十章 电解与极化作用

1. 极化、超电势等基本概念
2. 极化的类型和产生的原因

3. 计算电解时阴极（阳极）的还原（氧化）电势及还原（氧化）的顺序
4. 化学电源
5. 金属的电化学腐蚀与防腐。

第十一章 化学动力学基础（一）

1. 化学反应的速率方程（包括反应速率定义及质量作用定律）
2. 具有简单级数反应的速率公式和特征
3. 几种典型的复杂反应及相关计算
4. 温度对反应速率的影响及计算
5. 链反应
6. 复合反应速率方程的近似处理方法。

第十二章 化学动力学基础（二）

1. 碰撞理论
2. 过渡状态理论
3. 单分子理论
4. 原盐效应
5. 光化学反应（含光化学第一定律、光化学第二定律）
6. 催化反应的基本概念和公式。

第十三章 表面物理化学

1. 表面张力及表面 Gibbs 自由能
2. 弯曲表面上的附加压力和蒸汽压（Young-Laplace 公式和 Kelvin 公式）
3. 溶液的表面吸附
4. 液-固界面——润湿作用
5. 固体表面吸附
6. 气-固相表面催化反应

第十四章 胶体分散系统和大分子溶液

1. 胶团的结构
2. 溶胶的动力学性质
3. 溶胶的光学性质
4. 大分子溶液
5. Donnan 平衡

参考教材或主要参考书:

1. 参考教材：傅献彩、沈文霞等，《物理化学》（第五版）上、下册，高等教育出版社
2. 参考书：印永嘉、奚正楷，《物理化学简明教程》（第四版），高等教育出版社

四、样卷

(本考试可以使用计算器)

一. 选择题(10分)

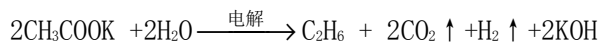
- 对于封闭的热力学体系, 下列各组状态函数之间的关系, 哪些是正确的?
A. $A > U$ B. $A < U$ C. $A = U$ D. A 和 U 大小不能确定
- 27°C、101.3kPa 时, 某氧化还原反应在一般容器中进行, 放热 60000J, 在同样条件下, 若通过可逆电池完成上述反应, 则吸热 6000J, 该化学反应的 $\Delta S_{\text{体}}$ 应等于何值?
A. -200J/K B. +200J/K C. -20J/K D. +20J/K
- 在 101.3kPa 下, 110°C 的水变成 110°C 的蒸汽, 吸热 Q_p , 该相变过程中下列哪些关系式不成立?
A. $\Delta G = 0$ B. $\Delta G < 0$ C. $\Delta H = Q_p$ D. $\Delta S_{\text{总}} > 0$
- 0°C、 $2 \times 101.3\text{kPa}$ 时, 水的化学势比冰的化学势如何?
A. 高 B. 低 C. 相等 D. 不可比较
- 冬季建筑施工中, 为了保证施工质量, 常在浇注混凝土时加入盐类, 其主要作用是什么?
A. 增加混凝土的强度 B. 防止建筑物被腐蚀
C. 减低混凝土的固化温度 D. 吸收混凝土的水分
- 若在水中溶解 KNO_3 和 Na_2SO_4 两种盐, 形成不饱和溶液, 则该体系的组分数是多少?
A. $K=3$ B. $K=4$ C. $K=5$ D. $K=6$
- 实际气体反应的平衡常数 K_f 的数值与下列因素中哪一个无关?
A. 标准态 B. 温度 C. 压力 D. 体系的平衡组成
- 某反应的速率常数 $k=4.62 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$, 初始物质的量浓度为 0.1mol/L, 则该反应的半衰期 $t_{1/2}$ 是多少?
A. $1/4.62 \times 10^{-2} \times 0.1(\text{min})$ B. 15min C. 30min D. 条件不足, 无法计算
- 25°C 时, AgCl 、 Ag_2CrO_4 的溶度积分别是 1.56×10^{-10} 和 9.0×10^{-12} , AgCl 的溶解度与 Ag_2CrO_4 溶解度相比如何?
A. 前者小 B. 前者大 C. 两者相等 D. 前者为后者的 2 倍
- 在无隔膜的情况下, 电解冷的食盐水溶液, 主要电解产物是
A. NaOH , H_2 , Cl_2 B. NaClO_3 , H_2 C. NaClO , H_2 D. NaClO_3 , NaClO

二. 填空题(15分)

- 普通干电池中装有二氧化锰、氯化铵以及其他物质, 二氧化锰的作用是 _____。
 - 0.3mol 的气态高能燃料乙硼烷 (B_2H_6) 在氧气中燃烧, 生成固态三氧化二硼和液态水, 放出 649.5kJ 热量, 其反应的热化学方程式为 _____。
- 又知 $\text{H}_2\text{O}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g}) - 44\text{kJ}$, 则 11.2L (标准状况) 乙硼烷完全燃烧生成

气态水时，放出的热量是_____。

3. 电解羧酸的碱金属盐，可得到脱去羧基后的有机物。例如：



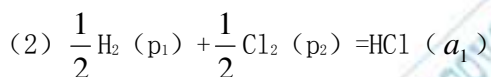
(1) _____ 以上 4 种产物中属阴极产物的是

_____。

(2) _____ 将 CH_3COOK 改为 ClCH_2COOK 溶液，请写

出电解后留下的混合物中主要成分_____。

4. 某电池反应可写成 (1) $\text{H}_2 (p_1) + \text{Cl}_2 (p_2) = 2\text{HCl} (a_1)$



这两种不同的表示式算出 E 值_____, E^\ominus 值_____, $\Delta_r G_m^\ominus$ 值_____, K^\ominus 值_____ (填相同或不同)。

5. 如果规定标准氢电极的电势为 1V, 则可逆电池的 E^\ominus 值_____, 可逆电极的 ϕ^\ominus 值_____。

三. (20 分) 1mol 单原子理想气体由 273K、 $2 \times 10^5 \text{Pa}$, 沿 $P/V = \text{常数}$ 的可逆途径变化至终态的压强为 $4 \times 10^5 \text{Pa}$, 计算终态的 V_2 、 T_2 及过程的 ΔU 、 ΔH 、 W 、 Q 和平均热容 C 。

四. (20 分) 请根据下列数据计算氨氧化反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$, 并指出此反应是吸热还是放热。各物质的 $\Delta_f H_m^\ominus$ [$\text{NH}_3 (\text{g})$] = -46.19 kJ/mol, $\Delta_f H_m^\ominus$ [$\text{NO} (\text{g})$] = 90.37 kJ/mol, $\Delta_f H_m^\ominus$ [$\text{H}_2\text{O} (\text{g})$] = -241.83 kJ/mol。

五. (20 分) 试用原电池符号表示当以 1mol/L 的盐酸为电解质, $p(\text{H}_2) = P^\ominus$ 时, 反应 $1/2\text{H}_2 (\text{g}) + \text{AgCl} (\text{s}) = \text{Ag} (\text{s}) + \text{HCl} (\text{aq})$ 所构成原电池, 并计算出在 298K 时, 热力学平衡常数 K^\ominus 的常用对数值。[已知 $\phi^\ominus (\text{H}_2/\text{H}^+) = 0.0\text{V}$, $\phi^\ominus (\text{AgCl}/\text{Ag}) = 0.222\text{V}$]

六. (25 分) 戊二烯 (沸点 40°C) 易于气相中发生双聚合: $2\text{C}_5\text{H}_6 (\text{g}) \rightarrow \text{C}_{10}\text{H}_{12} (\text{g})$ 为了研究这一反应动力学, 将 0.5mL 的液态环戊二烯 (密度为 $0.802\text{g}/\text{cm}^3$), 放入事先已抽真空的 1000mL 的密闭容器中。

a) 计算当容器升温至 130°C 时, 容器的瞬时起始压强 (P_0) 为多少?

(已知相对原子量: C: 12, H: 1.0)

b) 维持温度在 130°C , 测得不同时刻的容器的总压强 ($P_{\text{总}}$) 如表所示

t/min	10	20	30	40	50	60
$P_{\text{总}}$	18.07	16.62	15.63	14.87	14.33	13.88

(kPa)						
-------	--	--	--	--	--	--

推导 C_5H_6 的分压 (P_1) 与 P_0 和 $P_{总}$ 的函数关系, 并计算各时刻时 C_5H_6 的分压。

- c) 推证该反应的级数
- d) 计算反应速率常数
- e) 计算转化率为 80% 时所需要的时间

七. (20 分) 如果水中仅含有半径为 $1.00 \times 10^{-3} \text{mm}$ 的空气泡, 试求这样的水开始沸腾的温度为多少度? 已知 100°C 以上水的表面张力为 0.0589N/m , 汽化热为 40.7kJ/mol 。

八. (20 分) 水和一有机液体构成完全不互溶的混合物系统, 在外压力为 $9.79 \times 10^4 \text{Pa}$ 下于 90°C 沸腾。馏出物中有机液的质量分数为 0.70。已知 90.0°C 时, 水的饱和蒸汽压为 $7.01 \times 10^4 \text{Pa}$ 。试求:

- a) 90°C 时该有机物的饱和蒸汽压;
- b) 该有机物的摩尔质量