

## 2012 年硕士研究生入学考试初试考试大纲

科目代码: 804

科目名称: 物理化学

适用专业: 环境科学与工程, 环境工程(专业学位), 材料科学与工程

参考书目: 《物理化学》(第五版)(上、下册), 傅献彩、沈文霞、姚天扬等编, 高等教育出版社, 2005

考试时间: 3 小时

考试方式: 笔试

总 分: 150 分

考试范围:

### 一、概述

物理化学课程主要包括化学热力学、电化学、化学动力学、界面现象、胶体化学和统计热力学基础部分。其中前四部分为主要内容。考生应比较牢固地掌握物理化学基本概念及计算方法, 同时还应掌握物理化学一般方法, 及结合具体条件应用理论解决实际问题的能力。在物理化学实验相关内容中, 要求掌握常用的物理化学实验方法和测试技术。在有关的物理量计算和表述中, 注意采用国家标准单位制(SI 制)及遵循有效数运算规则。

### 二、课程考试的基本要求

#### 1、理论部分(110 分)

下面按化学热力学、统计热力学基础、电化学、化学动力学、界面现象和胶体化学六个部分列出基本要求。基本要求按深入程度分“了解”、“理解”和“掌握”三个层次。

##### (1) 化学热力学

##### ① 热力学基础

理解下列热力学基本概念: 平衡状态, 状态函数, 可逆过程, 热力学标准态。理解热力学第一、第二的叙述及数学表达式, 掌握热力学能、焓、熵、Helmholtz 函数和 Gibbs 函数等热力学函数及标准燃烧焓、标准生成焓、标准摩尔熵、标准生成 Gibbs 函数等概念。掌握在物质  $P$ 、 $V$ 、 $T$  变化、相变化和化学变化过程中计算热、功和各种状态函数变化值的原理和方法。在将热力学一般关系式应用于特定系统的时候, 会应用状态方程(主要是理想气体状态方程, 其次是 Van der Waals 方程)和物性数据(热容、相变热、蒸汽压等)。掌握熵增原理和各种平衡判据。理解热力学公式的适用条件。理解热力学基本方程和 Maxwell 关系式。掌握用热力学基本方程和 Maxwell 关系式推导重要热力学公式的演绎方法。

##### ② 溶液与相平衡

理解偏摩尔量和化学势的概念。掌握 Raoult 定律和 Henry 定律以及它们的应用。理解理想系统(理想溶液及理想稀溶液)中各组分化学势的表达式。理解逸度和活度的概念。了解逸度和活度的标准态。

会从相平衡条件推导 Clapeyron 和 Clapeyron-Clausius 方程,并能应用这些方程于有关的计算。理解相律的意义。掌握单组分系统和二组分系统典型相图的特点和应用。能用杠杆规则进行计算。能用相律分析相图。

### ③化学平衡

理解标准平衡常数的定义。了解等温方程的推导。掌握用等温方程判断化学反应的方向和限度的方法。会用热力学数据计算标准平衡常数。了解等压方程的推导。理解温度对标准平衡常数的影响。会用等压方程计算不同温度下的标准平衡常数。了解温度、压力和惰性气体对化学反应平衡组成的影响。

#### (2)统计热力学初步

了解独立子系统的微观状态,能量分布和宏观状态间的关系。理解统计热力学的基本假设。理解 Boltzmann 能量分布及其适用条件。理解配分函数的定义、物理意义和析因子性质。掌握双原子分子移动、转动和振动配分函数的计算。理解独立子系统的能量、熵与配分函数的关系。

#### (3) 电化学

了解电解质溶液的导电机理。理解离子迁移数。理解表征电解质溶液导电能力的物理量(电导率、摩尔电导率)。理解电解质活度和离子平均活度系数的概念。了解离子氛的概念,掌握 Debye-Hückel 极限公式。理解原电池电动势与热力学函数的关系。掌握 Nernst 方程及其计算。掌握各种类型电极的特征和电动势测定的主要应用。理解产生电极极化的原因和超电势的概念。

#### (4) 化学动力学

理解化学反应速率、反应速率常数及反应级数的概念。掌握通过实验建立速率方程的方法。掌握一级和二级反应的速率方程及其应用。理解对行反应、连串反应和平行反应的动力学特征。理解基元反应及反应分子数的概念。掌握由反应机理建立速率方程的近似方法(稳定态近似法、平衡态近似法)。了解链反应机理的特点及支链反应与爆炸的关系。了解多相反应的步骤,了解催化作用、光化学反应、溶液中反应的特征。掌握 Arrhenius 方程及其应用。明了活化能及指前因子的定义和物理意义。了解简单碰撞理论的基本思想和结果。理解经典过渡态理论的基本思想、基本公式及有关概念。

#### (5)界面现象

理解表面张力和表面 Gibbs 函数的概念。理解弯曲界面的附加压力概念和 Laplace 公式。理解 Kelvin 公式及其应用。了解铺展和铺展系数。了解润湿、接触角和 Young 方程。了解溶液界面的吸附及表面活性物质的作用。理解 Gibbs 吸附等温式。了解物理吸附与化学吸附的含义和区别。掌握 Langmuir 单分子层吸附模型和吸附等温式。

#### (6)胶体化学

了解胶体的制备方法。了解胶体的若干重要性质(Tyndall 效应、Brown 运动、沉降平衡、电泳和电渗)。理解胶团的结构和扩散双电层概念。了解憎液溶胶的 DLVO 理论。理解电解质对溶胶和高分子溶液稳定性的作用。了解乳状液的类型及稳定和破坏的方法。

## 2、实验部分 (40 分)

物理化学实验的特点是利用物理方法研究化学系统变化规律。实验中常用多种物理测量仪器, 因此应注意基本测量技术的基本原理和方法。物理化学实验包含下列内容:

- (1) 热力学部分: 量热、相平衡和化学平衡实验。
- (2) 电化学部分: 用电位差计测量电池的电动势及其应用。
- (3) 化学动力学部分: 测定反应速率常数、反应级数及活化能。
- (4) 界面现象与胶体部分: 表面张力的测定。

样 题:

### 一、选择题

1. 下列不同浓度的 NaCl 溶液中(浓度单位  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ), 哪个溶液的电导率最大? ( )  
 (A) 0.001 (B) 0.01  
 (C) 0.1 (D) 1.0
2. 多数情况下, 降低液体接界电位采用 KCl 盐桥, 这是因为: ( )  
 (A)  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  的电荷数相同, 电性相反 (B)  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  的核电荷数相近  
 (C)  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  的迁移数相近 (D)  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  的核外电子构型相同

### 二、填空题

1. 用  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  和浓 HCl 作用, 可制得稳定的  $\text{V}_2\text{O}_5$  溶胶, 其胶团结构是: \_\_\_\_\_。
2. 当一个不可逆过程发生之后, \_\_\_\_\_ 增加了, 而 \_\_\_\_\_ 的可用性减少了。

### 三、计算题

1.  $1\text{mol}$  理想气体由  $100\text{kPa}$ 、 $10\text{dm}^3$  恒压压缩到  $1\text{dm}^3$ , 再恒容升压到  $1000\text{kPa}$  试计算整个过程的  $W$ 、 $Q$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 。
2. 电池:  $\text{Ag} | \text{AgCl}(\text{s}) | \text{KCl}(\text{aq}) | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) | \text{Hg}(\text{l})$  在  $298\text{K}$  时的电动势  $E = 0.0455\text{V}$ ,  $(\partial E / \partial T)_p = 3.38 \times 10^{-4} \text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ , 写出该电池的反应, 并求出  $\Delta_r H_m^\ominus$ ,  $\Delta_r S_m^\ominus$  及可逆放电时的热效应  $Q_r$ 。

### 四、问答题

1. 请设计实验绘制苯-乙醇二元气-液平衡相图。
2. 为什么不能用伏特计测量电池电动势? 用什么方法消除液接电势?