

浙江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:

物理化学

070301、无机化学 070302 分析化学、070303 有机化学、070304 物理化学、070305
适用专业: 高分子化学

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(由考点提供)相应的位置上。

(三) 试卷题型结构

选择题: 20 小题, 每小题 2 分, 共 40 分

是非题: 20 小题, 每小题 1 分, 共 20 分

填空题: 10 个空格, 每空格 2 分, 共 20 分

证明题: 1 题, 每题 10 分, 共 10 分

计算题: 6 小题, 每小题 10 分, 共 60 分

二、考查目标 (复习要求)

全日制攻读硕士学位研究生入学考试物理化学科目考试内容包括高等数学、普通物理、无机化学、有机化学、分析化学等 5 门化学学科基础课程, 要求考生系统掌握相关学科的基本知识、基础理论和基本方法, 并能运用相关理论和方法分析、解决物理化学中的实际问题。

三、考查范围或考试内容概要

以物理化学,傅献彩、沈文霞、姚天扬编,高等教育出版社,2005.7(第 5 版)为参考目录

第一章 气体

1. 气体分子运动公式对几个经验定律的说明。
2. 实际气体的行为及 van der Waals 方程式。

第二章 热力学第一定律

1. 热力学概论及温度的概念。
2. 热力学基本概念、热力学第一定律、准静态过程与可逆过程、焓、热容及热力学及第一定律对气体的应用。
3. Carnot 循环及 Joule-Thomson 效应。
4. 热化学、Hess 定律、几种热效应及反应焓变与温度的关系。

第三章 热力学第二定律

1. 自发过程的共同特点、热力学第二定律及卡诺定理。
2. 熵的概念、熵增原理、热力学基本方程及熵变的计算。

3. Helmholtz 和 Gibbs 自由能、变化的方向与平衡条件、 ΔG 的计算、几个热力学函数间的关系及热力学第三定律与规定熵。

第四章 多组分系统热力学及其在溶液中的应用

1. 引言、多组分系统的组成表示法、偏摩尔量、化学势概念及气体混合物中各组分的化学势。

2. Raoult 和 Henry 定律、理想液态混合物概论、理想稀溶液中任一组分的化学势、溶液的依数性、非理想溶液及活度与活度因子。

第五章 相平衡

1. 相平衡概论、相律及单组分体系的相图。

2. 二组分体系的相图。

第六章 化学平衡

1. 化学反应的平衡条件、平衡常数的各种表示方法、化学反应等温式及复相化学平衡。

2. 标准摩尔生产 Gibbs 自由能温度、压力对平衡常数的影响、同时平衡及反应的耦合。

第七章 统计热力学基础（不要求）

第八章 电解质溶液

1. 电化学的基本概念及离子的迁移

2. 溶液的电导、平均活度及活度系数

第九章 可逆电池的电动势及其应用

1. 可逆电池和可逆电极、电动势的测定及可逆电池的书写。

2. 可逆电池热力学及电动势产生的机理。

3. 电极电势及电动势测定的应用。

第十章 电解与极化作用

1. 分解电压、极化作用及电极上的竞争反应。

2. 金属的防腐及化学电源简介

第十一章 化学动力学基础（一）

1. 动力学的任务和目的、化学反应速率的表示法及化学反应的速率方程。

2. 具有简单级数的反应、几种典型的复杂反应及微观可逆性原理。

3. 温度对反应速率的影响及活化能。

第十二章 化学动力学基础（二）

1. 碰撞理论、过渡态理论及单分子反应理论。

2. 溶液中的反应及光化学反应。

第十三章 表面物理化学

1. 表面张力、表面自由能及弯曲表面上的附加压力。

2. 溶液的表面吸附、液液界面的性质及液-固界面。

3. 表面活性剂及其作用。

第十四章 胶体分散系统和大分子溶液

1. 胶体和胶体的基本特征及溶胶的制备和进化。

2. 溶胶的动力性质、溶胶的光学性质及溶胶的电学性质。

3. 双电层理论及溶胶的稳定性。

参考教材或主要参考书：

1. 《物理化学》南大第五版 傅献彩等编，高等教育出版社

2. 《物理化学学习及考研指导》(配南大第五版) 沈文霞编 科学出版社

四、样卷

一、选择题：(共 20 小题，每小题 2 分，共 40 分)

1、一定量的单原子理想气体，从 A 态简单变化到 B 态，变化过程不知道，但若 A 态与 B 态两点的压强、体积和温度都已确定，那就可以求出：

- (A) 气体膨胀所做的功 (B) 气体内能的变化
(C) 气体分子的质量 (D) 热容的大小

2、 $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s})$ 和一定量的 $\text{NH}_3(\text{g})$ 在一个密闭容器中达分解平衡，这时

- (A) $C=2, \Phi=2, f=2$ (B) $C=1, \Phi=2, f=1$
(C) $C=3, \Phi=2, f=3$ (D) $C=3, \Phi=3, f=2$

3、在 370K 和 296K 两热源之间工作的热机的最大效率为：

- (A) 20% (B) 25% (C) 75% (D) 95%

4、下列叙述中错误的是：

- (A) 水的三相点的温度是 273.15K，压力是 610.62 Pa；
(B) 三相点的温度和压力仅由系统决定，不能任意改变；
(C) 水的冰点温度是 $0^\circ\text{C}(273.15\text{K})$ ，压力是 101325 Pa；
(D) 水的三相点 $f = 0$ ，而冰点 $f = 1$ 。

5、水蒸气蒸馏通常适用于某有机物与水组成的：

- (A) 完全互溶双液系 (B) 互不相溶双液系
(C) 部分互溶双液系 (D) 所有双液系

6、一定量的理想气体，从同一初态压力 p_1 可逆膨胀到压力为 p_2 ，则等温膨胀的终态体积与绝热膨胀的终态体积之间关系是：

- (A) 前者大于后者 (B) 前者小于后者
(C) 二者没一定关系 (D) 二者相等

7、反应 $\text{C}(\text{石墨}, \text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}(\text{g})$, $\Delta H(298\text{K}) < 0$ ，若将此反应放于一个恒容绝热容器中进行，则体系：

- (A) $\Delta T < 0, \Delta U < 0, \Delta H < 0$ (B) $\Delta T > 0, \Delta U = 0, \Delta H > 0$
(C) $\Delta T > 0, \Delta U > 0, \Delta H > 0$ (D) $\Delta T > 0, \Delta U = 0, \Delta H = 0$

8、理想气体在绝热条件下，在恒外压下被压缩到终态，则体系与环境的熵变：

- (A) $\Delta S(\text{体}) > 0, \Delta S(\text{环}) > 0$ (B) $\Delta S(\text{体}) < 0, \Delta S(\text{环}) < 0$
(C) $\Delta S(\text{体}) > 0, \Delta S(\text{环}) = 0$ (D) $\Delta S(\text{体}) > 0, \Delta S(\text{环}) < 0$

9、化学反应等温式为 $\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln Q_p$ ，当选用不同的标准态时， $\Delta_r G_m^\ominus$ 的值会改变，此时 $\Delta_r G_m$ 和 Q_p 值将

- (A) $\Delta_r G_m, Q_p$ 都改变 (B) $\Delta_r G_m, Q_p$ 都不变
(C) $\Delta_r G_m$ 改变, Q_p 不变 (D) $\Delta_r G_m$ 不变, Q_p 改变

10、实际气体经节流膨胀后，可以确定的是

- (A) $Q < 0, \Delta H = 0, \Delta p < 0$ (B) $Q = 0, \Delta H = 0, \Delta T > 0$
(C) $Q = 0, \Delta H < 0, \Delta p < 0$ (D) $Q = 0, \Delta H = 0, \Delta p < 0$

11、下列式子中不是化学势的是

- (A) $\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j}$ (B) $\left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,P,n_j}$
(C) $\left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j}$ (D) $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j}$

12、温度为 273K，压力为 10^6 Pa 下液态水和固态水的化学势 $\mu(l)$ 和 $\mu(s)$ 之间为关系为：

- (A) $\mu(l) > \mu(s)$ (B) $\mu(l) = \mu(s)$
(C) $\mu(l) < \mu(s)$ (D) 无确定关系

13、电导测定应用广泛，但下列问题中哪个是不能用电导测定来解决的

- (A) 求难溶盐的溶解度 (B) 求弱电解质的解离度
(C) 求平均活度系数 (D) 测电解质溶液的浓度

14、微小固体颗粒在水中的溶解度应：

- (A) 与颗粒大小成正比 (B) 与颗粒大小无关
(C) 随表面张力增大而增大 (D) 与固体密度成正比

15、基元反应体系 $aA + dD \rightarrow gG$ 的速率表达式中，不正确的是：

- (A) $-d[A]/dt = k_a[A]^a[D]^d$ (B) $-d[D]/dt = k_b[A]^a[D]^d$
(C) $d[G]/dt = k_c[G]^g$ (D) $d[G]/dt = k_g[A]^a[D]^d$

16、反应 $A + B \rightarrow C + D$ 的速率方程为 $r = k[A][B]$ ，则反应：

- (A) 是二分子反应 (B) 是二级反应但不一定是二分子反应
(C) 不是二分子反应 (D) 是对 A、B 各为一级的二分子反应

17、有关绝对反应速率理论的叙述中，不正确的是：

- (A) 反应分子组实际经历途径中每个状态的能量都是最低
(B) 势能垒是活化络合物分子在马鞍点的能量与反应物分子的能量之差
(C) 活化络合物在马鞍点的能量最高
(D) 反应分子组越过马鞍点后可能返回始态

18、下列性质中既不属于溶胶动力学性质又不属于电动性质的是：

- (A) 沉降平衡 (B) 布朗运动
(C) 沉降电势 (D) 电导

19、同一体系，比表面自由能和表面张力都用 γ 表示，它们

- (A) 物理意义相同，数值相同
(B) 量纲和单位完全相同
(C) 物理意义相同
(D) 前者是标量，后者是矢量，数值相同，单位不同

20、25°C 时电池反应 $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = H_2O(l)$ 对应的电池标准电动势为 E_1^\ominus ，则反应 $2H_2O(l) = 2H_2(g) + O_2(g)$ 所对应的电池的标准电动势 E_2^\ominus 是：

- (A) $E_2^\ominus = -2E_1^\ominus$ (B) $E_2^\ominus = 2E_1^\ominus$ (C) $E_2^\ominus = -E_1^\ominus$ (D) $E_2^\ominus = E_1^\ominus$

二、是非题：(共 20 小题，每小题 1 分，共 20 分)

- 1、状态改变后，状态函数一定改变。
2、卡诺循环是可逆循环，当系统经一个卡诺循环后，不仅系统复原了，环境也会复原。
3、当系统向环境传热时($Q < 0$)，系统的熵一定减少。

- 4、理想气体等温自由膨胀时，对环境没有做功，所以 $-pdV = 0$ ，此过程温度不变， $\Delta U = 0$ ，代入热力学基本方程 $dU = TdS - pdV$ ，因而可得 $dS = 0$ ，为恒熵过程。
- 5、系统达到平衡时，偏摩尔量为一个确定的值。
- 6、在一个给定的系统中，物种数可以因分析问题的角度的不同而不同，但独立组分数是一个确定的数。
- 7、当理想气体反抗一定的压力作绝热膨胀时，则内能总是减少。
- 8、溶剂服从拉乌尔定律及溶质服从亨利定律的二元溶液是理想溶液
- 9、在 298K 时 $0.01\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的蔗糖水溶液的渗透压与 $0.01\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的食盐水的渗透压相同。
- 10、不可逆过程一定是自发的，而自发过程一定是不可逆的。
- 11、溶胶与真溶液一样是均相系统。
- 12、加入电解质可以使胶体稳定，加入电解质也可以使胶体聚沉；二者是矛盾的。
- 13、晴朗的天空是蓝色，是白色太阳光被大气散射的结果。
- 14、按照光化当量定律，在整个光化学反应过程中，一个光子只能活化一个分子，因此只能使一个分子发生反应。
- 15、丁铎尔现象是光射到粒子上发生散射现象的结果
- 16、对弯曲液面（非平面）所产生的附加压力一定不等于零
- 17、憎液固体，其表面不能为液体所润湿，其相应的接触角是小于 90°
- 18、实际电解时，在阴极上首先发生还原作用的是按能斯特方程计算的还原电势最大者。
- 19、单分子层吸附只能是化学吸附，多分子层吸附只能是物理吸附。
- 20、 ζ 电位的绝对值总是大于热力学电位 φ 的绝对值。

三、填空题（共 10 个空格，每空格 2 分，共 20 分）

- 1、一定温度下，氢气的标准摩尔燃烧焓 $\Delta_c H_m^\circ(H_2, g)$ 也是____态水的标准摩尔生成焓。
- 2、从熵的统计意义判断下列过程体系的熵值是增大还是减小。
(1)苯乙稀聚合成聚苯乙稀____；(2)气体在催化剂表面上吸附____；(3)液态苯汽化为气态苯_____。
- 3、三相点附近，气固平衡线的斜率 (dp_s / dT) 与气液平衡线的斜率 (dP_1 / dT) 较大的是____；
摩尔相变焓绝对值较大的是_____。
- 4、若 $O_2(g)$ 理想气体，由 20°C 、 0.1Mpa 压缩到 20°C 、 2.5Mpa ，其化学势增加了_____。
- 5、电池恒温恒压可逆放电时，Gibbs 能的降低值与该电池所做的电功的关系为_____。
- 6、平行反应的总速率是所有平行发生的反应速率的_____。连串反应中其速控步是连串反应中反应速率最 _____(填快、慢)的一个。

四、证明题（共 1 题，每题 10 分，共 10 分）

乙醛的气相热分解反应为



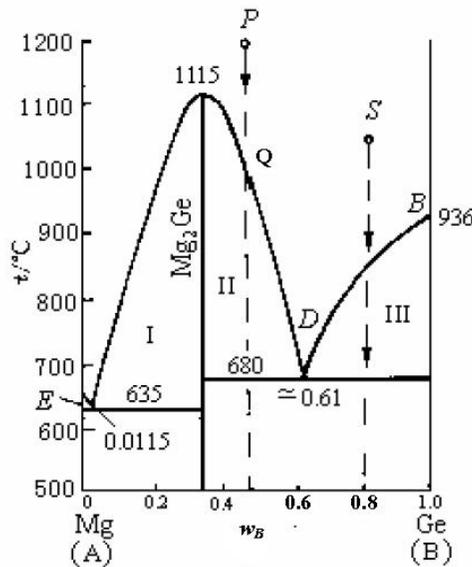
有人认为此反应由下列几步构成：

- (1) $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3\cdot + \text{CHO}\cdot$
- (2) $\text{CH}_3\cdot + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_3\text{CO}\cdot$
- (3) $\text{CH}_3\text{CO}\cdot \rightarrow \text{CH}_3\cdot + \text{CO}$
- (4) $2 \text{CH}_3\cdot \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$

试用稳态法证明此反应的速度公式为
 $d[\text{CH}_4]/dt = k_2(k_1/2k_4)^{1/2}[\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$

五、计算题：（共 6 小题，每小题 10 分，共 60 分）

1. 将 $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ 加热至 700K, 其蒸气压为 $608 \times 10^3 \text{Pa}$; 加热至 732K, 为 $1115 \times 10^3 \text{Pa}$. 试计算 NH_4Cl 离解反应 (a) 在 732K 的 K_p 为多少? (b) 反应在 732K 的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 、 $\Delta_r H_m^\ominus$ 以及 $\Delta_r S_m^\ominus$ 各为多少?
2. 计算 273.2K、1000kPa 的单原子分子理想气体 10dm³, 通过下面三种不同的膨胀过程到达压力均为 100kPa 的终态的 ΔS : (1) 等温可逆; (2) 绝热可逆; (3) 反抗恒外压为 100kPa 绝热不可逆. 问这三个过程的 ΔS 是否相同? 为什么?
3. 已知 Mg-Ge 相图如下图:
 - (1) 将图中 I, II, III 及 B 点和 D 点所代表的相区的相数、相态和自由度 f^* 列表;
 - (2) Mg-Ge 形成的化合物为_____化合物 (填“稳定”或“不稳定”), 其熔点为_____;
 - (3) 低共融温度分别为_____和_____;
 - (4) 指出从 P 点开始降温至 680°C 以下时的相变化过程, 并画出该过程的步冷曲线;
 - (5) 从含 Ge 为 0.80 (质量分数) 的液态合金中最多能分离出多少 kg 纯 Ge(s). (设系统总质量为 100 kg.)



4. 电池 $\text{Pt}, \text{H}_2(p^\ominus) | \text{HBr}(a=1) | \text{AgBr}(\text{s}), \text{Ag}$ 的 E 与温度 T 的关系式为:
 $E = 0.07150 - 4.186 \times 10^{-7}(T - 298)$.
 - (1) 写出电极反应与电池反应;
 - (2) 求 $T = 298\text{K}$ 时正极 ϕ 与 AgBr 的 K_{sp} , 已知 $\phi^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.7991 \text{V}$;
 - (3) 求 $T = 298\text{K}$ 电池反应的平衡常数 (可逆放电 2F);
 - (4) 此电池在 298K 下可逆放电 2F 时, 放热还是吸热? 是多少?
5. 设某化合物分解反应为一级反应, 若此化合物分解 30% 则无效, 今测得温度 50°C、60°C 时分解反应速率常数分别是 $7.08 \times 10^{-4} \text{hr}^{-1}$ 与 $1.7 \times 10^{-3} \text{hr}^{-1}$, 计算这个反应的活化能, 并求温度为 25°C 时此反应的有效期是多少?
6. 将浓度为 $0.05 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 AgNO_3 溶液与 $0.12 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 KI 溶液等体积混合后制得 AgI 溶胶, 写出该溶胶的胶团结构示意图. 若使该溶胶聚沉, 在 MgCl_2 , Na_2SO_4 和 MgSO_4 这三

种电解质中，那个聚沉能力最强？