

# 上海工程技术大学

## 2009 年硕士研究生入学考试《物理化学》考试大纲

**考试科目：**物理化学

**考试科目代码：**805

**考试参考书目：**傅献彩. 物理化学（第五版）. 高等教育出版社，2005.

**考试总分：**150 分

**考试时间：**3 小时

### 一、考试目的与要求

本《物理化学》考试大纲适用于上海工程技术大学材料专业的硕士研究生入学考试。《物理化学》是材料类专业的专业基础课。它既是该专业知识结构中重要的一环，又是后续专业课程的基础。要求通过本课程的学习，掌握化学热力学及化学动力学的基本知识；掌握化学变化和相变化的平衡规律及变化速率规律等物理化学问题；具有明确的基本概念，熟练的计算能力，能结合具体条件应用理论分析解决化学热力学及动力学问题。

### 二、考试内容

#### 热力学第一定律

内容包括：热力学基本概念；热力学第一定律的表述和热力学第一定律的数学表达式；可逆过程的功、等温过程、等压过程、焓；摩尔热容、等压摩尔热容、等容摩尔热容、 $C_{pm}$  与  $C_{vm}$  的关系；标准摩尔反应焓、盖斯定律、标准摩尔生成焓和燃烧焓、标准摩尔反应焓与温度的关系—基尔霍夫公式；相变焓；焦耳实验、焦耳—汤姆生效应、绝热过程。

#### 复习重点：

- 理解热力学基本概念：系统、环境、功、热、平衡状态、状态函数、可逆过程等；
- 理解热力学第一定律和热力学能的概念；
- 明确焓、标准摩尔反应焓、标准摩尔生成焓和燃烧焓的定义
- 熟练掌握在理想气体单纯 PVT 变化、相变化及化学变化过程中计算热、功、

## $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 的原理和方法

### 热力学第二定律

内容包括：自发过程的共同特征；热力学第二定律的表述；卡诺循环及卡诺定律；克劳修斯不等式；熵和熵增原理；熵变的计算；热力学第三定律、规定熵；赫姆霍兹函数和吉布斯函数；热力学基本方程、麦克斯韦关系式；系统平衡的判据。

#### 复习重点：

- 掌握熵增原理和平衡判据的一般准则；
- 明确熵、赫姆霍兹函数、吉布斯函数、标准摩尔熵及标准摩尔生成吉布斯自由能的定义并会应用；
- 熟练掌握在理想气体单纯  $PVT$  变化、相变及化学变化过程中计算  $\Delta S$ 、 $\Delta A$ 、 $\Delta G$  的原理和方法；
- 理解热力学基本方程；

### 多组分系统热力学及其在溶液中的应用

内容包括：组成表示法及其相互关系、拉乌尔定律和亨利定律、偏摩尔量、化学势、理想液态混合物、理想稀溶液、非理想溶液混合物、逸度和逸度因子、活度和活度因子和稀溶液的依数性。

#### 复习重点：

- 掌握拉乌尔定律和亨利定律并会用于计算；
- 理解偏摩尔量及化学势的含义及意义；
- 掌握有关依数性的计算；
- 理解理想气体混合物、理想液态混合物、理想稀溶液中各组分化学势的表达式、逸度和活度的标准态及对组分活度因子的简单计算

### 相平衡

内容包括：相律、克拉佩龙方程、单组份系统相图、二组份系统相图；二组分液-液平衡、液固平衡、液态混含物气液平衡、部分互溶液一液及液一液一气平衡、完全不互溶气液平衡；热分析法、杠杆规则；有简单共熔体的二组分液-固平衡、形成化合物的二组分液-固平衡、有固熔体的二组分液-固平衡；简单三组份系统相图的表示方法。

### 复习重点：

- 理解相律的意义、应用；
- 掌握单组份系统  $T-P$  图和二组份系统典型  $P-X$  图、 $T-X$  图的特点和绘制方法；
- 掌握二组分低共熔系统相图的绘制；
- 理解相图中各相区、线和特殊点的意义；
- 理解步冷曲线和热分析法；
- 会用杠杆规则进行计算；
- 理解克拉佩龙方程和克劳修斯—克拉佩龙方程的推导及应用；
- 了解精馏原理、三组份系统相图的表示方法；

## 化学平衡

内容包括：化学反应平衡条件、化学反应等温方程式、标准平衡常数、复相化学平衡、标准摩尔吉布斯自由能、平衡组成的计算、平衡常数与温度的关系、范特霍夫等压方程式、各种因素对平衡组成的影响。

### 复习重点：

- 掌握一定条件下化学反应可能进行的方向和限度判断方法；
- 会分析温度、压力、组成等因素对平衡的影响；
- 会计算不同温度下的标准平衡常数及平衡组成

## 电化学

内容包括：电解质溶液及其导电机理、电导、电导率、摩尔电导率、离子迁移数、离子独立运动定律、离子平均活度和平均活度系数、离子强度、离子氛、

Debye-Hückel 极限公式；可逆原电池的热力学、能斯特方程、电极电势、电动势的计算和应用、电极的种类、电极反应、原电池的设计；极化和超电势、电解、分解电压和析出电位。

#### 复习重点：

- 掌握电导测定的应用；
- 理解迁移数的计算；
- 掌握离子独立运动定律、电解质溶液活度、离子平均活度及离子平均活度系数的概念；
- 理解离子强度的概念和 Debye-Hückel 极限公式的应用；
- 会写电极反应和设计原电池；
- 掌握能斯特方程、电池电动势的计算及应用；
- 掌握可逆电池电动势与热力学函数的关系；
- 了解产生电极极化的原因和超电势的概念；
- 了解极化曲线及意义

### 化学动力学

内容包括：化学反应速率、速率常数、反应级数、速率方程的建立及其应用、温度对反应速率的影响、阿仑尼乌斯方程、活化能、指前因子、反应机理、基元反应、反应分子数、碰撞理论及过渡状态理论、定态近似法、平衡近似法、控速步骤法拟定速率方程、平行反应、对行反应、连串反应、链反应、催化作用。

#### 复习重点：

- 明确化学反应速率、反应速率常数、反应级数、基元反应等概念；
- 掌握一级和二级反应的速率方程的确立及其应用；
- 掌握理解阿仑尼乌斯方程的意义并会应用；
- 明确活化能及指前因子的定义；
- 理解催化作用的原理；
- 理解对峙反应、平行反应和连串反应的动力学特征；
- 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；
- 了解简单碰撞理论和经典过渡状态理论的基本思想。



## 表面物理化学

内容包括：表面积和比表面积、表面吉布斯函数、表面张力；铺展、湿润、接触角、杨氏方程；弯曲液面的附加压力、拉普拉斯方程及开尔文公式的应用；亚稳状态和新相的生成；溶液表面的吸附现象、吉布斯吸附公式；表面活性剂的性质和作用；固体表面的吸附作用：Langmuir 单分子等温吸附和吸附等温式；物理吸附和化学吸附；吸附等温线。

### 复习重点：

- 掌握比表面 **Gibbs** 能和表面张力的概念；
- 理解弯曲界面的附加压力概念，掌握拉普拉斯公式、开尔文公式及其应用；
- 了解铺展和铺展系数、润湿、接触角和杨氏方程；
- 了解溶液界面的吸附及表面活性的作用，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；
- 理解 **Langmuir** 单分子层吸附模型和吸附等温式；

### 三、考试题型

1. 选择题（约 20 分）
2. 填空题（约 20 分）
3. 计算题（约 90 分）
4. 相图题（约 20 分）