

硕士研究生入学考试大纲

考试科目名称：物理化学

一、考试要求：

闭卷考试，书写规范、工整，所有答案均写在答题纸上，否则无效。

二、考试内容：

1) 气体 $p-V-T$ 性质：

- a: 理解理想气体模型、实际气体和理想气体 $p-V-T$ 性质的差别。
- b: 掌握理想气体状态方程、范德华方程、分压、分容概念及应用、气体液化与临界性质、临界参数、对比参数、对应状态原理、压缩因子等概念。

2) 热力学第一定律：

- a: 理解系统和环境、状态和状态性质、过程和途径、可逆过程、功和热的概念。
- b: 掌握热力学第一定律、焓、 C_p 、 C_v 、 $\Delta_f H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r H_m^\ominus$ 、相变焓等重要概念以及 $\Delta_f H_m^\ominus$ 、 $\Delta_{\text{相变}} H_m^\ominus$ 与温度关系的重要关系式。熟练掌握单纯 pVT 变化过程、相变过程、化学反应过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 的计算。
- c: 会设计过程计算复杂情况下的热、功、温度、热力学能及焓的变化。
- d: 掌握化学反应焓、相变焓和温度的关系、热力学第一定律对理想气体的应用、节流过程特点。知道溶解焓、稀释焓、离子生成焓的概念。

3) 热力学第二定律：

- a: 掌握卡诺循环、热机效率概念。会在 $p-V$ 、 $T-S$ 、 $H-S$ 等图上表示卡诺循环。
- b: 理解第二定律的表述、实质、卡诺定理及其推论。掌握熵的概念、实质、统计意义、克劳修斯不等式、熵增原理、熵判据、 ΔF 、 ΔG 判据。
- c: 理解第三定律、规定熵、标准熵的概念及其数值求取。
- d: 熟练掌握单纯 pVT 变化过程、相变过程、化学反应过程的 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔF 、 ΔG 的计算。掌握热力学基本关系式、麦克斯韦关系式及其应用，能够较熟练地做有关证明题。熟练克拉佩龙及克劳修斯-克拉佩龙方程的各种形式和应用。

4) 多组分体系热力学：

- a: 熟练掌握拉乌尔定律和亨利定律。
- b: 掌握偏摩尔量和化学势的定义，理解其物理意义、偏摩尔量间关系。
- c: 掌握理想气体、理想溶液、稀溶液中化学势的表达、各种标准态的选取和化学势在化学平衡、相平衡中的应用、理想溶液、稀溶液定义、特点及微观说明。
- d: 理解并会计算理想溶液的混合性质，会用吉布斯-杜亥姆公式。理解稀溶液的依数性质，熟练它们的应用和计算。

e: 掌握逸度、活度概念和路易斯-兰德尔规则, 会计算活度系数。

5) 化学平衡:

a: 掌握 $\Delta_f G_m^\ominus$ 和 $\Delta_r G_m^\ominus$ 及化学反应亲和势概念、化学反应等温方程及其应用、理想气体化学反应的各种平衡常数及其相互关系。

b: 掌握温度、压力、浓度、惰性气体等因素对化学平衡的影响、多相化学平衡。

c: 熟练计算化学反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 、不同温度的平衡常数和平衡组成, 会推导

$$K^\ominus = f(T) \text{ 关系式。}$$

d: 理解实际气体化学平衡、同时平衡、反应耦合。

e: 知道溶液中平衡常数和 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的关系, 化学平衡近似计算, 反应有利温度。

f: 利用红外光谱、核磁共振谱并结合理化性质推断结构。

6) 相平衡:

a: 掌握相、自由度、物种数、组分数的概念及求法。

b: 理解相律的推导和表达, 能熟练进行相数、自由度、组分数的计算。

c: 熟练相图分析(单组分相图, 二组分理想溶液、真实溶液、部分互溶, 完全不互溶体系的气-液平衡、液-液平衡相图, 二组分固态不互溶及生成稳定、不稳定化合物的固-液平衡相图, 水-盐体系相图, 三组分一对液体部分互溶的液-液平衡相图: 点、线、面、自由度、相、动态分析、冷却曲线、方程计算等)。

d: 理解精馏原理和各类气-液平衡体系的精馏特点。

e: 熟练杠杆规则及其计算。

7) 电化学:

a: 明确电化学和热力学之间的关系。

b: 熟悉阳极、阴极、正极、负极、标准氢电极、电极电势的规定。

c: 理解电解质溶液导电机理。

d: 掌握法拉第定律和离子迁移数的希托夫法测定。

e: 熟练掌握电导率、摩尔电导率、离子独立运动定律, 离子摩尔电导率、离子迁移率的概念、影响因素和计算。

f: 掌握电导测定应用、电解质平均活度和平均活度系数、德拜-许克尔极限公式及有关计算, 理解可逆电池概念。

g: 熟练掌握各类可逆电极、电极反应、原电池热力学、能斯特方程、 E 和 E^\ominus 的测定及应用、原电池的书写和设计。

h: 掌握盐桥的作用、浓差电池、极化、极化曲线、极化造成的影响和极化原因及影响极化的因素。

i: 知道电解时电极反应的影响因素、电动势产生的机理、液接电势的计算。

8) 统计热力学初步:

a: 熟悉统计系统分类和统计热力学基本假设。

b: 明白能级、简并度、能级分布、状态分布、能级分布的微态数、系统的总微态数、数学几率、热力学几率、最可几分布、平衡分布的概念。

c: 理解定域子系及离域子系能级分布热力学几率计算方法。

d: 掌握粒子配分函数、玻尔兹曼分布、配分函数析因子性质、能量零点的选择对配分函数的影响、玻尔兹曼熵定理、各种运动形式对热容的贡献, 熟悉平动、转动、振动、电子、核、振动特征温度、转动特征温度的表达式。

e: 知道热力学能、熵与配分函数的关系, 残余熵概念, 理想气体化学平衡常数与配分函数的关系。

9) 表面现象:

a: 掌握表面张力及其影响因素, 曲界面压力差、毛细现象, 弯曲液面上的饱和蒸气压极其应用(液体的过冷、过热、过饱和现象及毛细凝结现象等)、单分子层吸附理论、溶液的表面吸附、表面活性物质基本性质。

b: 熟悉润湿现象、物理吸附、化学吸附、吸附热、Freundlich 吸附等温式。

c: 知道吸附等压, 等量线概念、溶液中吸附、多分子层吸附。

10) 化学动力学基础:

a: 掌握反应速率定义、反应级数、反应分子数、基元反应, 质量作用定律、反应速率测定、速率方程微分和积分形式, 零级、一级、二级、 n 级反应的特点, 确定速率方程的方法、温度对反应速率的影响等。

b: 明确活化能、表观活化能、碰撞理论活化能、过渡状态理论活化能、阿累尼乌斯活化能以及活化能对反应速率的影响、影响活化能的因素。

c: 熟练动力学计算。掌握平行, 对峙, 连串, 链反应的特点, 会推导有关公式。

d: 掌握复杂反应近似处理方法、反应速率理论要点及其与阿累尼乌斯公式的关系。明白单分子反应、爆炸反应的分类和影响因素。

11) 各类特殊反应:

a: 掌握催化剂基本特征、催化反应一般机理、气-固相催化与吸附、光化反应定律、机理和速率方程, 温度对光化反应速率影响。

b: 明白溶液中反应、酶催化反应。知道酸碱催化、络合催化。

12) 胶体化学:

- a: 掌握分散体系分类, 胶体的基本性质、光学性质、动力性质、电学性质(胶团结构) 以及胶体稳定和聚沉的影响因素。
- b: 熟悉乳状液的类型, 稳定原因及破坏方法, 高分子溶液的渗透压、黏度和唐南平衡、盐析; 凝胶, 冻胶, 触变的概念。
- c: 知道溶胶制备、悬浮液的斯托克斯公式、泡沫和气溶胶的性质。

三、试卷结构:

1) 考试时间: 180 分钟, 满分: 150 分

2) 题型结构

- a: 选择、填空题 (30 分)
- b: 简答题 (30 分)
- c: 计算、证明题 (90 分)

四、参考书目:

- 1) 《物理化学》(第四版) 傅献彩等编, 高等教育出版社 1990 年版;
- 2) 《物理化学》(第三版) 王正烈等编, 高等教育出版社 1988 年版