

628-理论化学

一、考试目的：

《理论化学》是 2012 年化学专业硕士研究生入学统一考试的科目之一。《理论化学》考试要力求反映化学专业硕士学位的特点，科学、公平、准确、规范地测评考生的专业基础素质和综合能力，以利于选拔具有发展潜力的优秀人才入学，为国家科技发展和经济腾飞培养综合素质高、复合型的化学专业人才。

二、考试要求：

考生应掌握本科目的基本概念、基础知识及其对基本概念与基础知识的理解与运用能力。

三、考试形式和试卷结构：

本试卷满分 150 分。其中物理化学（100 分）必答，无机化学（50 分）或分析化学（50 分），可二者选一作答。答题方式为闭卷、笔试。答题时允许使用计算器。

四、考试内容：

物理化学（100 分）

（一）热力学第一定律

1. 热力学概论

- 1) 热力学的目的、内容和方法
- 2) 热力学的一些基本概念：体系与环境，体系的性质；热力学平衡态和状态函数

2. 热力学第一定律

- 1) 热和功
- 2) 热力学能
- 3) 热力学第一定律的表述与数学表达式

3. 体积功与可逆过程

- 1) 等温过程的体积功
- 2) 可逆过程与最大功

4. 焓与热容

- 1) 焓的定义
- 2) 焓变与等压热的关系
- 3) 等压热容和等容热容

5. 热力学第一定律对理想气体的应用
 - 1) 理想气体的热力学能和焓
 - 2) 理想气体的 C_p 与 C_v 之差
 - 3) 理想气体的绝热过程
 6. 热力学第一定律对实际气体的应用
 - 1) 节流膨胀与焦耳-汤姆逊效应
 7. 热力学第一定律对相变过程的应用
 8. 化学热力学
 - 1) 化学反应热效应 等压热效应与等容热效应; 反应进度;
 - 2) 赫斯定律与常温下反应热效应的计算: 赫斯定律; 标准摩尔生成焓与标准摩尔燃烧焓
 - 3) 标准反应焓变与温度的关系—基尔霍夫定律
- (二) 热力学第二定律
1. 自发过程的共同特征
 2. 热力学第二定律
 3. 卡诺定理
 - 1) 卡诺循环
 - 2) 卡诺定理
 4. 过程的热温商与熵函数
 - 1) 可逆过程的热温商与熵函数的概念
 - 2) 不可逆过程的热温商与体系的熵变
 5. 过程方向和限度的判据
 - 1) 克劳修斯不等式
 - 2) 熵增加原理
 6. ΔS 的计算
 - 1) 简单状态变化过程 ΔS 的计算
 - 2) 相变过程 ΔS 的计算
 7. 热力学第二定律的本质与熵的统计意义
 - 1) 热力学第二定律的本质
 - 2) 熵和热力学概率—玻兹曼公式
 8. 热力学第三定律与规定熵
 - 1) 热力学第三定律
 - 2) 规定熵
 - 3) 化学反应过程熵变的计算

9. 亥姆霍兹自由能与吉布斯自由能

- 1) 亥姆霍兹自由能及 ΔA 判据
- 2) 吉布斯自由能及 ΔG 判据

10. 过程 ΔG 的计算与应用

- 1) 理想气体等温过程 ΔG 的计算
- 2) 纯物质相变过程 ΔG 的计算

11. 热力学关系式

- 1) 四个热力学基本关系式
- 2) 对应系数关系式与麦克斯韦关系式

(三) 化学势

1. 溶液组成的表示法

2. 偏摩尔量与化学势

- 1) 偏摩尔量的定义和集合公式
- 2) 化学势的定义及其与温度、压力的关系

3. 稀溶液中两个经验定律

- 1) 拉乌尔定律
- 2) 亨利定律

4. 混合气体中各组分的化学势

- 1) 理想气体的化学势
- 2) 非理想气体的化学势

5. 理想溶液的定义、通性及各组分的化学势

- 1) 理想溶液的定义及各组分的化学势
- 2) 理想溶液的通性

6. 稀溶液中各组分的化学势

7. 稀溶液的依数性

- 1) 蒸汽压下降
- 2) 凝固点下降和沸点上升
- 3) 渗透压

8. 非理想溶液中各组分的化学势与活度的概念

(四) 化学平衡

1. 化学反应的等温方程式与标准平衡常数

- 1) 化学反应的等温方程式
- 2) 标准平衡常数

2. 平衡常数的表达式

- 1) 气相反应的平衡常数的表达式
3. 复相化学平衡
 - 1) 平衡常数的表达式
 - 2) 解离压力
4. 平衡常数的测定与平衡转化率的计算
5. 标准生成吉布斯自由能
 - 1) 标准生成吉布斯自由能
 - 2) 反应的标准吉布斯自由能改变的计算
6. 温度、压力及惰性气体对化学平衡的影响
 - 1) 温度对平衡常数影响—标准平衡常数与温度的关系
 - 2) 压力对化学平衡的影响
 - 3) 惰性气体对化学平衡的影响
7. 同时平衡与反应的耦合
- (五) 多相平衡
 1. 多相体系平衡的一般条件
 2. 克拉贝龙方程
 3. 相律
 - 1) 独立组分数、自由度
 - 2) 相律
 4. 单组分体系的相图—水的相图
 5. 二组分体系的相图及其应用
 - 1) 双液系：理想和非理想完全互溶双液系；杠杆规则与蒸馏原理；部分互溶和不互溶双液系
 - 2) 简单低共溶混合物体系
 - 3) 形成化合物体系：稳定化合物；不稳定化合物
 - 4) 完全互溶和部分互溶双液系的相图
 6. 三组分体系的相图及其应用
 - 1) 等边三角形坐标表示法
 - 2) 部分互溶的三液体体系
 - 3) 二盐—水体系
- (六) 统计热力学初步（非必考内容）
- (七) 电化学
 1. 电解质溶液
 - 1) 离子的迁移

- 1.1) 电解质溶液的导电机理、法拉第定律
- 1.2) 离子的迁移和离子迁移数的概念
- 2) 电解质溶液的电导
 - 2.1) 电导、电导率和摩尔电导率
 - 2.2) 电导测定的仪器及方法
 - 2.3) 电导率和摩尔电导率随浓度的变化规律
 - 2.4) 离子独立移动定律及离子摩尔电导率
- 3) 电导测定的应用
 - 3.1) 求算弱电解质的电离度及电离平衡常数
 - 3.2) 求算微溶盐的溶解度和溶度积
 - 3.3) 电导滴定
- 4) 强电解质的活度和活度系数
 - 4.1) 溶液中离子的活度和活度系数、离子平均活度、离子平均活度系数、离子平均质量摩尔浓度
 - 4.2) 离子强度
- 5) 强电解质溶液理论（基本了解）
 - 5.1) 离子氛模型及德拜-尤格尔公式
 - 5.2) 不对称离子氛模型及德拜-尤格尔-盎萨格电导公式
2. 可逆电池电动势
 - 6) 可逆电池
 - 6.1) 可逆电池必须具备的条件
 - 6.2) 可逆电极的种类及电极反应
 - 6.3) 电池电动势的测定（方法原理、所用主要仪器）
 - 6.4) 电池表示式（电池组成及结构的书写惯例）
 - 6.5) 电池表示式与电池反应的“互译”
 - 7) 可逆电池热力学
 - 7.1) 可逆电池电动势与浓度的关系
 - A. 能斯特（Nernst）公式及其中各参数的意义
 - B. 电池标准电动势的测定和求算
 - 7.2) 电池电动势 E 及其温度系数与电池反应热力学量的关系
 - 7.3) 离子的热力学量
 - 8) 电极电势
 - 8.1) 电池电动势产生的机理
 - A. 电极-溶液界面电势差

- B. 溶液-溶液界面电势差、盐桥（构成及作用）
- C. 电池电动势的产生
- 8.2) 电极电势
 - A. 标准氢电极（构成及规定）
 - B. 任意电极电势数值和符号的确定
 - C. 电极电势的能斯特（Nernst）公式
 - D. 参比电极（种类及作用）
- 9) 由电极电势计算电池电动势
 - 9.1) 单液化学电池
 - 9.2) 双液化学电池
 - 9.3) 单液浓差电池
 - 9.4) 双液浓差电池
 - 9.5) 双联浓差电池
- 10) 电极电势及电池电动势的应用
 - 10.1) 判断反应趋势
 - 10.2) 求化学反应的平衡常数
 - 10.3) 求微溶盐活度积
 - 10.4) 求离子平均活度系数
 - 10.5) pH 值的测定
 - 10.6) 电势滴定
- 3. 不可逆电极过程
 - 11) 电极的极化
 - 11.1) 不可逆电极电势
 - 11.2) 电极极化的原因（浓差极化、活化极化）
 - 11.3) 过电势（概念、测量方法及仪器）
 - 12) 电解时的电极反应
 - 12.1) 阴极反应
 - 12.2) 阳极反应
 - 13) 金属的腐蚀与防护
 - 13.1) 金属腐蚀现象及原理
 - 13.2) 金属腐蚀的防护措施
 - 14) 化学电源
 - 14.1) 化学电源定义及种类
 - 14.2) 常用化学电源（锌锰干电池、铅酸蓄电池等）

14.3) 高能电池（锂离子电池、燃料电池等）

（八）表面现象与分散系统

1. 表面现象

1) 表面吉布斯函数、表面张力（物理意义）

2) 纯液体的表面现象

2.1) 附加压力

2.2) 曲率对蒸气压的影响

2.3) 液体的润湿与铺展

2.4) 毛细管现象

3) 气体在固体表面上的吸附

3.1) 气固吸附（定义、作用）

A. 气固吸附的类型（物理吸附与化学吸附的比较）

B. 吸附平衡与吸附量

C. 吸附曲线的种类及特征

3.2) 朗格缪尔（Langmuir）单分子层吸附等温式

A. 朗格缪尔气固吸附理论（基本假设、吸附公式推导及应用）

3.3) BET 多分子层吸附等温式

3.4) 其它吸附等温式

4) 溶液的表面吸附

4.1) 溶液表面的吸附现象

A. 正吸附、负吸附

B. 表面活性剂（定义、结构特征）

4.2) 吉布斯吸附公式

4.3) 表面活性剂的吸附层结构

4.4) 表面膜

5) 表面活性剂及其作用

5.1) 表面活性剂的分类

5.2) 胶束和临界胶束浓度

5.3) 表面活性剂的作用（作用的类型、原理以及与表面活性剂结构特征的关系）

2. 分散系统

6) 分散系统的分类

7) 溶胶的光学及力学性质

7.1) 光学性质-丁达尔效应（现象、应用）

7.2) 力学性质-布朗运动（扩散、沉降与沉降平衡）

8) 溶胶的电性质

- 8.1) 电动现象 (电泳、电渗)
- 8.2) 溶胶粒子带电的原因
- 8.3) 溶胶粒子的双电层
- 8.4) 溶胶粒子的结构 (书写或示意图表达)

9) 溶胶的聚沉和絮凝

- 9.1) 外加电解质对溶胶聚沉的影响
- 9.2) 溶胶的相互聚沉
- 9.3) 大分子化合物对溶胶稳定性的影响

10) 溶胶的制备与净化方法

11) 高分子溶液 (简单了解)

(九) 化学动力学基本原理

1. 化学动力学概论

- 1) 化学动力学的任务及目的
- 2) 化学动力学发展简史
- 3) 反应机理的概念 (总反应、基元反应、简单反应、复合反应、反应分子数的概念以及它们之间的关系)

2. 反应速率和速率方程

- 1) 反应速率的表示方法
- 2) 反应速率的实验测定 (化学法和物理法的原理及优缺点)
- 3) 反应速率的经验表达式
- 4) 反应级数的概念
- 5) 质量作用定律及其适用范围 (反应级数与反应分子数的关系)
- 6) 速率常数 (其单位与反应级数的关系)

3. 简单级数反应的动力学规律

- 1) 简单级数反应的定义, 简单反应与简单级数反应之间的关系
- 2) 一级反应、二级反应、三级反应、零级反应 (对应的速率公式及其特点、半衰期公式及特征)

4. 反应级数的测定

- 1) 积分法
- 2) 微分法
- 3) 过量浓度法 (孤立法)

5. 温度对反应速率的影响

- 1) 阿仑尼乌斯 (Arrhenius) 经验公式

- 2) 活化能的概念及其实验测定
 - A. 活化分子与活化能
 - B. 活化能的求算方法
- 3) 阿仑尼乌斯公式的一些应用
6. 简单碰撞理论
 - 1) 简单碰撞理论的基本假设
 - 2) 碰撞数、有效碰撞分数的物理意义
 - 3) 简单碰撞理论的成功与失败
7. 过渡态理论
 - 1) 势能面的概念及物理意义
 - 2) 反应途径、过渡态理论中的活化能
 - 3) 过渡态理论的成功与失败
8. 单分子反应理论 (简单了解)
- (十) 复合反应动力学
 1. 典型复合反应动力学 (速率公式及动力学特征)
 - 1) 对峙反应 (可逆反应)
 - 2) 平行反应 (竞争反应)
 - 3) 连串反应 (连续反应)
 2. 复合反应近似处理方法
 - 1) 稳态近似法 (中间产物非常活泼且浓度极低)
 - 2) 平衡态近似法
 3. 链反应
 - 1) 链反应的三个步骤
 - 2) 直链反应
 - 3) 支链反应
 4. 反应机理的探索和确定 (稳态近似法和平衡态近似法的应用)
 5. 催化反应
 - 1) 催化反应的基本原理 (催化剂的作用)
 - 2) 不同类型的催化反应 (均相催化反应、复相催化反应、酶催化反应)
 6. 光化学概要
 - 1) 光化学定律、量子效率和能量转换效率、光化学反应
 - 2) 光化学与热反应的比较
 7. 快速反应及其研究技术 (简单了解)

附加部分 物理化学实验

与上述物理化学课程内容相关的物理化学实验，包括实验目的、要求、原理、仪器、操作步骤、注意事项等。

无机化学 (50 分)

(一) 基本原理

1. 物质状态：气体、液体、固体（晶体和无定形固体）的基本性质及其变化规律；溶液的组成、浓度、性质；非电解质稀溶液的依数性。

2. 化学热力学基础：热力学第一定律；反应热的求算；热力学能、焓、熵、自由能、标准状态、状态函数、参考单质的概念和意义；化学反应方向的判据，吉布斯方程的应用。

3. 化学反应速率和化学平衡：反应速率的表示，基元反应、反应级数、反应历程、活化能等概念的含义；了解有效碰撞理论和过渡态理论。标准平衡常数的计算和应用，自由能和平衡常数的关系，从热力学解释化学平衡的移动。

4. 电解质溶液：强电解质溶液理论，离子强度、活度、活度系数的概念和相互关系。

5. 酸碱电离平衡：酸碱理论的发展；弱酸弱碱的电离平衡的有关计算；缓冲溶液；盐类水解；酸碱质子平衡。

6. 沉淀溶解平衡：溶度及规则；沉淀生成和沉淀溶解的有关运算及其应用；影响沉淀溶解平衡移动的影响因素。

7. 氧化还原平衡：氧化还原反应方程式的配平；电极电势的概念及测定；常见电极类型和原电池的表示；电极电势与自由能的关系；电动势与平衡常数的关系；影响电极电势和电动势的因素；能斯特方程的应用；常见电池的类型和反应原理；元素电势图及其应用。

8. 原子结构：波尔氢原子模型；原子的量子力学模型；原子轨道和波函数，电子云和几率密度，原子轨道和电子云的径向分布与角度分布，钻穿效应和屏蔽效应；原子核外电子的排布规则，原子的电子层结构，元素在周期表中的位置，周期、族区域的不同；元素基本性质的变化规律。

9. 化学键和分子结构：离子键理论，影响离子键强度的因素，晶格能的计算；价键理论，共价键的本质和特点，共价键形成规则，键参数；杂化轨道理论的基本论点和应用；价层电子对互斥理论的应用；分子轨道理论的基本论点和应用；晶体的基本类型，晶体的晶格（点阵）结构，晶胞的计算；分子间作用力和氢键；离子的极化作用和变形性及其对物质性质的影响。

10. 配合解离平衡：配合物的基本概念；配合物的价键理论和晶体场理论的基本论点及其应用；配合物的价键理论和晶体场理论对配合物性质和结构的解释；影响配合物稳定性的因素；配合解离平衡及其相关计算。

(二) 常见元素基本知识

主族元素包括第一主族到第七主族除了放射性元素之外的所有元素,稀有气体主要考察氦的化合物;副族元素主要包括 Ti, V, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg。

考察这些元素的单质及其常见化合物的制备原理、成键结构和性质变化规律。涉及到这些元素在自然界中的存在形式,常见水合离子的颜色,常见的化学反应方程式。

分析化学 (50 分)

(一) 定量分析概论

1. 分析方法的分类
2. 分析结果表示
3. 基准物质和标准溶液
4. 定量分析计算

(二) 分析试样的采集与制备

1. 试样的采集
2. 试样的制备

(三) 误差与数据处理

1. 分析化学中误差与偏差及表达方式
2. 有效数字及运算规则
3. 分析化学中的数据处理
 - 1) 随机误差正态分布
 - 2) 总体平均值估计
 - 3) t 分布、置信度、平均值的置信区间
 - 4) 显著性检验 (t 检验法; F 检验法)
 - 5) 可疑值取舍
 - 6) 回归分析法

(四) 酸碱滴定法

1. 酸碱反应与平衡
2. 酸碱组分的平衡浓度和分布系数
3. 酸碱组分 H 离子浓度计算
 - 1) 强酸(碱)体系
 - 2) 一元和多元弱酸(碱)体系
 - 3) 混合体系和缓冲体系
4. 缓冲溶液及应用
5. 酸碱指示剂

6. 滴定原理

- 1) 滴定曲线
- 2) 滴定突越及影响因素
- 3) 准确滴和分别滴定的判别

7. 终点误差

8. 酸碱滴定应用

9. 非水滴定

(五) 络合滴定法

1. 分析化学中络合物
2. 络合物平衡常数
3. 副反应、副反应系数和条件稳定常数
4. 络合滴定原理
 - 1) 滴定曲线
 - 2) 滴定突越和影响因素
 - 3) 金属指示剂
5. 准确滴定和分别滴定
6. 络合滴定中酸度控制
7. 选择性滴定
8. 滴定方式及应用

(六) 氧化还原滴定法

1. 氧化还原平衡
 - 1) Nernst 方程
 - 2) 电极电势和条件电极电势
 - 3) 氧化还原平衡常数
 - 4) 氧化还原滴定计量点时反应进行程度
 - 5) 诱导反应和催化反应
2. 氧化还原滴定原理
 - 1) 滴定指示剂
 - 2) 滴定曲线和滴定突越
 - 3) 滴定过程中电势计算 (计量点前、计量点和计量点后)
3. 氧化还原滴定的预处理
4. 三种氧化还原方及应用
 - 1) 高锰酸钾法
 - 2) 重铬酸钾法

3) 碘量法

5. 氧化还原滴定的计算

(七) 沉淀滴定法

1. 滴定曲线

2. 银量法及应用

1) 莫尔法

2) 佛尔哈德法

3) 发杨司法

(八) 沉淀重量法

1) 重量法概述

2) 沉淀溶解度及影响因素

1) 溶解度、溶度积和条件溶度积

2) 影响溶解度的因素及溶解度求算

3. 沉淀类型和沉淀形成

4. 影响沉淀纯度的因素

1) 共沉淀

2) 后沉淀

3) 减少沉淀玷污的方法

5. 沉淀条件选择

1) 晶形沉淀

2) 无定型沉淀

6. 均匀沉淀法

(九) 吸光光度法

1. 物质对光的选择性吸收

2. 吸收光谱

3. 光吸收的基本定律

4. 显色反应及影响因素

5. 光度分析及误差

6. 其他吸光光度法

7. 吸光光度法应用