

2010 年全国硕士研究生入学统一考试 《物理化学课程》考试大纲

一、试卷满分及考试时间

试卷满分：150 分。考试时间：3 小时。

二、试题题型结构

选择题；填空题；计算题；问答题等。

三、主要参考书

- (1) 傅献彩、陈瑞华编《物理化学》（高等教育出版社，第五版）。
- (2) 中华人民共和国国家标准 GB3102·8 物理化学和分子物理学的量和单位。

四、考查内容

以基本概念与基本知识、基本定律与基本理论、基本计算与基本方法的形式，列出具体的考核范围。

第一章 热力学第一定律

一、基本概念与基本知识

体系与环境；强度性质与容量性质；状态、状态函数、状态方程式；过程、途径、过程量；可逆过程和不可逆过程；热、功、热力学能、焓；热容；反应进度；热效应、标准生成热、标准燃烧热；积分溶解热、微分溶解热；键焓、键解离能；焦-汤效应、焦-汤系数等。

二、基本定律与基本理论

热力学第一定律的文字表述及数学表达式；盖斯定律、基尔戈夫定律；热力学第一定律对简单状态变化过程的分析；热力学第一定律对相变过程的分析；热力学第一定律对化学变化的分析；理想气体的热力学特征。

三、基本计算与基本方法

在 298.15K 时的热力学计算；其它温度下的热力学计算；简单状态变化过程中 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 的计算；相变过程中 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 的计算；化学变化过程中 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 的计算。

第二章 热力学第二定律

一、基本概念与基本知识

过程方向与限度；卡诺循环，热机效率；热温商、熵、规定熵；吉布斯自由能，赫姆霍斯自由能及特定条件下； ΔG 与 ΔF 的物理意义。

二、基本定律与基本理论

热力学第二定律的表述及数学表；卡诺原理；熵增加原理；过程方向与限度的判断；热力学第二定律对绝热简单状态变化过程的分析；热力学第二定律对非绝热简单状态变化过程

的分析；热力学第二定律对相变过程的分析；热力学第二定律对化学变化过程的分析；热力学第三定律；热力学基本方程式；特征偏微商（含吉—亥公式）；Maxwell 关系式等。

三、基本计算与基本方法

热机效率、卡诺循环的计算；简单状态变化的热力学函数 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔG 、 ΔF 计算；相变过程的热力学函数 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔG 、 ΔF 计算；化学变化过程的热力学函数 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔG 、 ΔF 计算；规定熵的计算；热力学关系式的证明或推导。

第三章 统计热力学基础

一、基本概念与基本知识

统计热力学的基本假设；配分函数。

二、基本定律与基本理论

玻兹曼统计；晶体的热容理论。

三、基本计算与基本方法

玻兹曼统计；分子配分函数计算；理想气体简单分子的热力学函数计算。

第四章 溶液——多组分体系热力学在溶液中的应用

一、基本概念与基本知识

偏摩尔量；化学势；理想溶液（理想混合物）、理想稀溶液；体系中各物质的标准态。

二、基本定律与基本理论

偏摩尔的集合公式、Gibbs-Duhem 公式；化学势随 P 、 T 的变化；拉乌尔定律与亨利定律；溶液中各物质的化学势表达式；混合过程中体系热力学性质的变化；稀溶液的依数性。

三、基本计算与基本方法

理想溶液平衡气、液相组成的计算；有关混合过程中体系热力学函数改变量的计算；溶液依数性有关的计算；由蒸气压数据和相平衡原理计算液相体系中物质的活度；有关化学势改变的计算。

第五章 相平衡

一、基本概念与基本知识

相、物种数、独立组分数、自由度；相点、物系点、结线、液相线、气相线、固相线；恒沸混合物、低共熔混合物、固溶体；临界会溶温度、相合熔点、不相合熔点、转熔温度；稳定化合物、不稳定化合物；步冷曲线；单组分体系的 P — T 图；双液体系的 T — X 图及 P — X 图（完全互溶、部分互溶、完全不互溶）；二元凝聚体系的 T — X 图（简单低共熔、形成稳定化合物、形成不稳定化合物、完全互溶、部分互溶、完全不互溶）；三液体系相图；水—盐三元体系相图（包括简单、生成水合物及复盐）。

二、基本定律与基本理论

相平衡的热力学条件；相律；Clapeyron 方程及 Clapeyron-Clausius 方程；分配定律；杠杆规则；特鲁顿规则；蒸馏及水蒸气蒸馏原理。

三、基本计算与基本方法

互成平衡的相相对量的计算；有关相数、独立组分数和自由度的计算；单组分两相平衡体系 $P-T$ 关系的计算；热分析法及二元相图的绘制；溶解度法及二元相图的绘制；简单的三组分相图；相图用于分离、提纯的计算等。

第六章 化学平衡

一、基本概念与基本知识

化学反应吉布斯自由能 $(dG/d\xi)_T, P$ ；化学亲和势 $A = -\sum \nu_B \mu_B$ ；化学反应的 $\Delta_r G_m^0$ 和 $\Delta_r G_m$ ；物质的标准生成吉布斯自由能；各种平衡常数的表达式及它们之间的关系；固体的分解压及分解温度。

二、基本定律与基本理论

化学平衡的热力学条件；化学反应等温方程式；温度对平衡的影响；各种因素对反应方向及平衡产率的影响。

三、基本计算与基本方法

平衡常数与平衡混合物组成的计算（含同期平衡）；由参加反应各物质的热力学性质 $(\Delta_f G_m^0; \Delta_f H_m^0, S_m^0, C_{p,m})$ 等）计算化学反应的 $\Delta_r G_m^0$ 与 $\Delta_r G_m$ ；固体分解压，分解温度的计算。

第七章 电解质溶液

一、基本概念与基本知识

电导、电导率、摩尔电导率；离子迁移数、离子电导率、离子淌度；电解质活度、离子平均活度、平均活度系数。

二、基本定律与基本理论

浓度、温度对电导、电导率、摩尔电导率的影响；离子独立移动定律；得拜-尤格尔离子互吸理论、离子氛模型。

三、基本计算与基本方法

电导的测定方法及有关计算；迁移数的测定方法及有关计算；离子强度、用 D-H 公式计算以及 γ_{\pm} ；异离子效应对溶解度的计算；电导测定的应用。

第八章 可逆电池的电动势及其应用

一、基本概念与基本知识

原电池、电解池、电极命名；可逆与不可逆电池、化学电池、浓差电池、单液与双液电池、标准电池；相间电势差、接触电势、液接电势、盐桥；可逆电极分类及常见电极的使用。

二、基本定律与基本理论

电极电势、标准电极电势；可逆电池热力学；电动势及其测定原理、能斯特方程。

三、基本计算与基本方法

根据电池符号书写电极和电池反应，根据要求设计电池；各类电极的电极电势的计算；各类电池电动势的计算；应用电化学方法测定、计算热力学函数；应用电化学方法计算各类平衡常数；电动势测定的其它应用 pH 测定； γ_{\pm} 测定等。

第九章 电解与极化作用

一、基本概念与基本知识

电解现象、分解电压；极化、极化曲线、超电势；化学电源、金属的电化学腐蚀、防腐方法、腐蚀电流。

二、基本定律与基本理论

电化学极化、氢超电势理论；塔菲尔公式、浓差极化、析出电势与析出顺序。

三、基本计算与基本方法

与法拉第电解定律有关的计算；实际析出电势的计算及电极反应的判断。

第十章 化学动力学基础（一）

一、基本概念与基本知识

反应速率、速率常数；速率方程、动力学方程；基元反应、基元步骤、反应分子数；基元反应活化能、反应级数；半衰期；活化能和表观活化能、指前因子；对峙反应、平行反应、连续反应；直链反应、支链反应；反应机理、决速步骤、确定反应机理的主要步骤等。

二、基本定律与基本理论

具有简单级数的反应的动力学特征；温度对反应速率的影响、Arrhenius 方程；各类典型复杂反应的动力学特征；稳态近似与平衡假设。

三、基本计算与基本方法

具有简单级数反应的动力学计算；速率常数、半衰期的计算方法；反应级数及活化能的实验测定；与 Arrhenius 方程有关的计算；由反应机理书写和推导速率方程；复杂反应表观活化能及基元反应活化能估算；典型复杂反应的动力学计算。

第十一章 化学动力学基础（二）

一、基本概念与基本知识

碰撞直径、碰撞截面、碰撞参数、阈能、碰撞数、有效碰撞数、有效碰撞分数、几率因子、频率因子；势能面、势能垒活化络合物、活化焓 $\Delta_r H^\ddagger_m$ 、活化熵 $\Delta_r S^\ddagger_m$ 、活化吉布斯自由能 $\Delta_r G^\ddagger_m$ 等；催化的基本名词、术语和催化作用；光化学的基本名词。

二、基本定律与基本理论

质量作用定律；气相反应简单碰撞理论要点及基本公式；过渡态理论要点及基本公式；林得曼单分子反应理论；溶液中反应的动力学特征（含离子强度的影响）；表面质量作用定律在多相催化反应中的应用；表面反应为决速步骤的反应的动力学特征；光化学第一定律和第二定律；光化反应动力学特征。

三、基本计算与基本方法

简单碰撞理论中碰撞数，有效碰撞分数和速率常数的计算；过渡态理论中 $\Delta_r H^\ddagger_m$ 、 $\Delta_r S^\ddagger_m$ 及 E_a 的计算；量子产率的计算；有关催化反应表观活化能等的计算。

第十二章 界面现象

一、基本概念与基本知识

比表面（分散度）、比表面吉布斯自由能表面功、表面张力；吸附作用（物理吸附、化学吸附、吸附量；吸附热、吸附曲线、吉布斯吸附超量）；表面活性剂（分类、性质、胶束、CMC 值、HLB 值）；润湿、铺展、接触角、毛细现象。

二、基本定律与基本理论

单分子吸附理论（朗格缪尔吸附）；BET 多分子层吸附理论；弗兰得里希吸附等温式；吉布斯吸附等温式；弯曲液面的附加压力 Laplace 公式；弯曲液面蒸气压、Kelvin 公式及介稳现象。

三、基本方法与基本计算

表面热力学的有关计算；吸附等温式的有关计算（吸附等温式中常数的确定、比表面、吸附量、表面层分子截面积）；与曲率半径有关的计算（附加压力蒸气压、溶解度）。

第十三章 胶体分散体系及大分子溶液

一、基本概念与基本知识

分散相、分散介质、各种分散体系；溶胶的基本特征与胶团结构；布朗运动、扩散、沉降、沉降平衡；丁达尔现象、光的散射；电泳、电渗、电动现象、 ζ 电势；大分子对溶胶的保护作用、敏化作用；溶胶的制备与净化；大分子溶液特征、大分子溶液粘度与相对平均分子量（数均、质均、粘均）。

二、基本定律与基本理论

胶团结构的双电层理论；胶体稳定性理论（DLVO 理论）；胶体聚沉规律（叔采哈代规律、感胶离子序）；光散射的雷莱公式；沉降速率公式及高度分布律；大分子溶液的渗透压与唐南平衡。

三、基本方法与基本计算

利用溶胶动力学性质进行有关计算； ζ 电势的计算；大分子溶质相对平均分子量的测定；大分子溶液的渗透压及唐南平衡的有关计算。