

# 2008年中科院福建物质结构研究所606物理化学(甲)

## 考试大纲

考研加油站收集整理 <http://www.kaoyan.com>

### 中科院研究生院硕士研究生入学考试

#### 《物理化学(甲)》大纲

本《物理化学》(甲)考试大纲适用于报考中国科学院研究生院化学类专业的硕士研究生入学考试。《物理化学》是大学本科化学专业的一门重要基础理论课。它是从物质的物理现象和化学现象的联系入手探求化学变化基本规律的一门科学。物理化学课程的主要内容包括化学热力学(统计热力学)、化学动力学、电化学、界面化学与胶体化学等。要求考生熟练掌握物理化学的基本概念、基本原理及计算方法,并具有综合运用所学知识分析和解决实际问题的能力。

#### 一、考试内容

##### (一) 热力学第一定律及其应用

- 1、热力学概论
- 2、热力学第一定律
- 3、准静态过程与可逆过程
- 4、焓
- 5、热容
- 6、热力学第一定律对理想气体的应用
- 7、实际气体
- 8、热化学
- 9、赫斯定律
- 10、几种热效应
- 11、反应热和温度的关系 — 基尔霍夫定律
- 12、绝热反应 — 非等温反应

### 13、热力学第一定律的微观说明

## **(二) 热力学第二定律**

- 1、自发过程的共同特征 — 不可逆性
- 2、热力学第二定律
- 3、卡诺定理
- 4、熵的概念
- 5、克劳修斯不等式与熵增加原理
- 6、熵变的计算
- 7、热力学第二定律的本质和熵统计意义
- 8、亥姆霍兹自由能和吉布斯自由能
- 9、变化的方向和平衡条件
- 10、 $\Delta G$  的计算示例
- 11、几个热力学函数间的关系
- 12、单组分体系的两相平衡 — 热力学对单组分体系的应用
- 13、多组分体系中物质的偏摩尔量和化学势
- 14、热力学第三定律与规定熵
- 15、不可逆过程热力学简介

## **(三) 统计热力学基础**

- 1、概论
- 2、玻兹曼统计
- 3、玻色 - 爱因斯坦统计和费米 - 狄拉克统计
- 4、配分函数
- 5、各配分函数的求法及其对热力学函数的贡献
- 6、分子的全配分函数

#### **(四) 溶液 — 多组分体系热力学在溶液中的应用**

- 1、溶液组成的表示法
- 2、稀溶液中的两个经验定律
- 3、混合气体中各组分的化学势
- 4、理想溶液的定义、通性及各组分的化学势
- 5、稀溶液中各组分的化学势
- 6、理想溶液和稀溶液的微观说明
- 7、稀溶液的依数性
- 8、吉布斯 - 杜亥姆公式和杜亥姆 - 马居耳公式
- 9、非理想溶液
- 10、分配定律 — 溶质在两互不相溶液相中的分配

#### **(五) 相平衡**

- 1、多相体系平衡的一般条件
- 2、相律
- 3、单组分体系的相图
- 4、二组分体系的相图及其应用
- 5、三组分体系的相图及其应用

#### **(六) 化学平衡**

- 1、化学反应的平衡条件和化学反应的亲势
- 2、化学反应的平衡常数与等温方程式
- 3、平衡常数的表示式
- 4、复相化学平衡
- 5、平衡常数的测定和平衡转化率的计算
- 6、标准生成吉布斯自由能

- 7 、用配分函数计算 和反应的平衡常数
- 8 、温度、压力及惰性气体对化学平衡的影响
- 9 、同时平衡
- 10 、反应的耦合
- 11 、近似计算
- 12 、生物能力学简介

### **(七) 电解质溶液**

- 1 、电化学的基本概念与法拉第定律
- 2 、离子的电迁移和迁移数
- 3 、电导
- 4 、强电解质溶液理论简介

### **(八) 可逆电池的电动势及其应用**

- 1 、可逆电池和可逆电极
- 2 、电动势的测定
- 3 、可逆电池的书写方法及电动势的取号
- 4 、可逆电池热力学
- 5 、电动势产生的机理
- 6 、电极电势和电池的电动势
- 7 、浓差电池和液体接界电势的计算公式
- 8 、电动势测定的应用
- 9 、生物电化学

### **(九) 电解与极化作用**

- 1 、分解电压
- 2 、极化作用

- 3 、电解时电极上的反应
- 4 、金属的电化学腐蚀、防腐与金属的钝化
- 5 、化学电源

#### **(十) 化学反应动力学基础**

- 1 、化学反应速率表示法和速率方程
- 2 、具有简单级数的反应
- 3 、几种典型的复杂反应
- 4 、温度对反应速率的影响
- 5 、链反应
- 6 、拟定反应历程的一般方法
- 7 、碰撞理论
- 8 、过渡态理论
- 9 、单分子反应理论
- 10 、分子反应动态学简介
- 11 、溶液中进行的反应
- 12 、快速反应的测试
- 13 、光化学反应
- 14 、催化反应动力学

#### **(十一) 界面现象**

- 1 、表面吉布斯自由能和表面张力
- 2 、弯曲表面下的附加压力和蒸气压
- 3 、液体界面的性质
- 4 、不溶性表面膜
- 5 、液 - 固界面现象

- 6、表面活性剂及其作用
- 7、固体表面的吸附
- 8、吸附速率 — 吸附和解吸速率方程式
- 9、气 - 固相表面催化反应

## **(十二) 胶体分散体系和大分子溶液**

- 1、胶体和胶体的基本特性
- 2、溶胶的制备和净化
- 3、溶胶的动力性质
- 4、溶胶的光学性质
- 5、溶胶的电学性质
- 6、溶胶的稳定性和聚沉作用
- 7、乳状液
- 8、大分子概说
- 9、大分子的相对分子质量
- 10、唐南平衡
- 11、天然大分子

## **二、考试要求**

### **(一) 热力学第一定律及其应用**

明确热力学的一些基本概念，如体系、环境、功、热、变化过程等。掌握热力学第一定律和内能的概念。熟知功和热正负号的取号惯例。明确准静态过程与可逆过程的意义。掌握  $U$  及  $H$  都是状态函数以及状态函数的特性。熟练应用热力学第一定律计算理想气体在等温、等压、绝热等过程中的  $DU$ 、 $DH$ 、 $Q$  和  $W$ 。熟练应用生成焓、燃烧焓来计算反应热。会应用赫斯定律和基尔霍夫定律。了解卡诺循环的意义。了解摩尔定压、定容热容的概念；了解节流过程的特点及焦耳-汤姆逊系数的定义与实际应用。从微观角度了解热力学第一定律的本质。

### **(二) 热力学第二定律**

明确热力学第二定律的意义。掌握热力学第二定律与卡诺定理的联系。理解克劳修斯不等式的重要性。熟记热力学函数  $U$ 、 $H$ 、 $S$ 、 $F$ 、 $G$  的定义，并了解其物理意义。明确  $DG$  在特殊条件下的物理意义，会用它来判别变化的方向和平衡条件。熟练计算一些简单过程的  $DS$ 、 $DH$  和  $DG$ ，能利用范霍夫等温式判别变化的方向。较熟练地运用吉布斯 - 亥姆霍兹公式、克拉贝龙方程式和 克劳修斯 - 克拉贝龙方程式。明确偏摩尔量和化学势的意义。了解热力学第三定律的内容，明确规定熵值的意义、计算及其应用。掌握熵增加原理和各种平衡判据。初步了解不可逆过程热力学关于熵流和熵产生等基本内容。

### **(三) 统计热力学基础**

明确最概然分布的概念，懂得用最概然分布的微观状态数代替整个体系的微观状态数的理由。明确配分函数的物理意义及其与热力学函数间的关系。了解定位体系与非定位体系热力学函数的差别。掌握平动、转动、振动对热力学函数的贡献，及其公式的推导过程。掌握玻兹曼统计，了解玻色 - 爱因斯坦统计和费米 - 狄拉克统计。

### **(四) 溶液 — 多组分体系热力学在溶液中的应用**

熟悉溶液浓度的各种表示法及其相互关系。理解理想溶液、稀溶液与实际溶液三者的区别和联系。掌握拉乌尔定律和亨利定律以及它们的应用。理解理想体系（理想气体、理想溶液、理想稀溶液）中各组分化学势的表达式及其应用。了解逸度和活度的概念及逸度系数、活度系数的简单计算。了解如何利用牛顿图求气体的逸度系数。了解从微观角度讨论溶液形成时一些热力学函数的变化。了解稀溶液依数性公式的推导，以及分配定律公式的推导，了解热力学处理溶液的一般方法。

### **(五) 相平衡**

明确相、组分数和自由度的概念，理解相律并掌握其简单应用。掌握杠杆规则在相图中的应用。掌握单组分系统和二组分系统典型相图的特点。在双液系中以完全互溶的双液系为重点了解其  $p$ - $x$  图和  $T$ - $x$  图，了解蒸馏和精馏的基本原理。在二组分液-固体系中，以简单低共溶物的相图为重点，了解相图的绘制及其应用。对三组分体系，了解水盐体系相图的应用。了解相图在萃取过程中的应用。

### **(六) 化学平衡**

能够从化学势的角度理解化学平衡的意义，理解并掌握化学反应等温式的意义与应用。了解均相和多相反应的平衡常数表示式的区别。理解  $K$  的意义，会用  $K$  估计反应发生的可能性。熟悉  $K$ 、 $\Delta_r G_m^\ominus$  和  $\Delta_r G_m$  间的关系。了解平衡常数与温度、压力的关系和惰性气体对平衡组成的影响，并掌握其计算方法。能根据标准热力学函数的表值计算平衡常数。熟练掌握用热力学方法计算化学反应标准平衡常数。掌握反应物平衡转化率及体系平衡组成的计算。了解对同时平衡、反应耦合、近似计算等的处理方法。初步了解生物热力学的基内容。

## （七）电解质溶液

明确电导率、摩尔电导率的意义及它们与溶液浓度的关系。熟悉离子独立移动定律及电导测定的一些应用。了解迁移数与摩尔电导率、离子迁移率之间的关系。明确电解质的离子平均活度系数的概念，并掌握其计算方法。了解强电解质溶液理论（主要是离子氛的概念），并会使用德拜-休克尔极限公式。

## （八）可逆电池的电动势及其应用

熟悉电化学惯用的电极电势名称和符号。熟悉标准电极电势表的应用。对于所给的电池，能熟练、正确地写出电极反应和电池反应。能根据简单的化学反应来设计电池。掌握电极电势及电动势的计算；熟知标准电动势  $E^{\ominus}$  与反应平衡常数  $K^{\ominus}$  的关系。明确温度对电动势的影响。掌握由电化学数据计算热力学函数的变量  $\Delta G$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta S$  等。了解电动势产生的机理及电动势测定法的一些应用。

## （九）电解与极化作用

明确极化现象产生的原因、极化的分类、极化的机理。理解超电势、分解电压等概念。了解超电势在电解中的作用。能计算一些简单的电解分离问题。了解金属腐蚀的机理和各种防腐方法。了解化学电源的类型及应用。

## （十）化学反应动力学基础

掌握等容反应速率的表示方法及其基元反应、反应级数、速率常数等概念。对于由简单级数的反应如零级、一级、二级，要掌握其速率公式（微分式和积分式）的各种特征并能够由实验数据确定简单反应的级数。对三级反应有一般的了解。对三种复杂的典型反应（对峙反应、平行反应和连续反应）要掌握其各自的特点，并对其中比较简单的反应能写出反应速率与浓度关系的微分式。明确温度、活化能对反应速率的影响，理解阿累尼乌斯经验式中各项的含意，会计算  $E_a$ 、 $A$ 、 $k$  等物理量。掌握链反应的特点及其速率方程的建立，会应用稳态近似、平衡假设等近似处理方法。

了解化学反应动力学的碰撞理论、过渡态理论和单分子反应理论的基本内容，会计算一些简单基元反应的速率常数。掌握  $\Delta H^\ddagger$ 、 $\Delta S^\ddagger$ 、 $\Delta G^\ddagger$  与指前因子  $A$  之间的关系。初步了解分子反应动力学的常用实验方法和该研究在理论上的意义。了解溶液中反应的特点和溶剂对反应的影响。了解快速反应所常用的测试方法及弛豫时间。理解光化学反应的基本定律（光化当量定律、量子产率）及量子产率的计算。了解催化反应的特点，明确催化作用的基本原理和常见的催化反应的类型。

## （十一）界面现象

明确表面吉布斯自由能、表面张力、接触角的概念，了解表面张力与温度的关系。明确弯曲表面的附加压力产生的原因及与曲率半径的关系。会使用杨-拉普拉斯公式。了解弯曲表面上的蒸气压与平面相比有何不同，熟练掌握定量应用



开尔文公式，会用这个基本原理解释常见的表面现象。理解吉布斯吸附等温式的表示形式，各项的物理意义，并能应用及作简单计算。了解液-液、液-固界面的铺展与润湿情况。理解气-固表面的吸附本质及吸附等温线的主要类型。掌握朗缪尔吸附理论要点。对弗伦德利希等温式、BET 多分子层吸附等温式有初步了解。了解表面活性剂的特点、作用及大致分类。

## **(十二) 胶体分散体系和大分子溶液**

了解胶体分散体系的基本特性。掌握胶体分散体系在动力性质、光学性质及电学性质等方面的特点以及如何利用这些特点对胶体进行粒度大小、带电情况等方面的研究并应用于实践。了解溶胶在稳定性方面的特点及电解质对溶胶稳定性的影响，会判断电解质聚沉能力的大小。了解乳状液的种类、乳化剂的作用以及在工业和日常生活中的应用。了解大分子溶液与溶胶的异同点。了解什么是唐南平衡，如何较准确地用渗透压法测定电离大分子物质的相对分子质量。了解聚合物相对分子质量的种类及其测定方法。对天然大分子、凝胶的特点等有一个初步的概念。

## **三、主要参考书**

《物理化学》（第四版），上、下册，傅献彩、沈文霞、姚天扬 编，高等教育出版社，1990 年。

## **四、说明**

主要题型可能有：是非题、选择题、填空题、简答题、计算题、综合题等。

编制单位：中国科学院研究生院

编制日期：2006 年 6 月 6 日