

# 中国科学院大学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大学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）气体

- 1、气体分子动理论
- 2、摩尔气体常数
- 3、理想气体状态图
- 4、分子运动的速率分布
- 5、分子平动能的分布
- 6、气体分子在重力场中的分布
- 7、分子的碰撞频率与平均自由程
- 8、实际气体
- 9、气液间的转变 — 实际气体的等温线和液化过程
- 10、压缩因子图 — 实际气体的有关计算

### （二）热力学第一定律

- 1、热力学概论
- 2、热平衡和热力学第零定律-温度的概念
- 3、热力学的一些基本概念
- 4、热力学第一定律
- 5、准静态过程与可逆过程
- 6、焓
- 7、热容
- 8、热力学第一定律对理想气体的应用
- 9、Carnot 循环
- 10、Joule-Thomson 效应-实际气体的 $\Delta U$ 和 $\Delta H$
- 11、热化学
- 12、赫斯定律

- 13、几种热效应
- 14、反应焓变和温度的关系 — Kirchhoff 定律
- 15、绝热反应 — 非等温反应

### (三) 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、Carnot 定理
- 4、熵的概念
- 5、Clausius 不等式与熵增加原理
- 6、热力学基本方程与 T-S 图
- 7、熵变的计算
- 8、熵和能量退降
- 9、热力学第二定律的本质和熵统计意义
- 10、Helmholtz 自由能和 Gibbs 自由能
- 11、变化的方向和平衡条件
- 12、 $\Delta G$  的计算示例
- 13、几个热力学函数间的关系
- 14、热力学第三定律与规定熵

### (四) 多组分体系热力学及其在溶液中的应用

- 1、多组分系统的组成表示法
- 2、偏摩尔量
- 3、化学势
- 4、气体混合物中各组分的化学势
- 5、稀溶液中的两个经验定律
- 6、理想液态混合物
- 7、理想稀溶液中任一组分的化学势
- 8、稀溶液的依数性
- 9、活度与活度因子
- 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、单组分体系的相平衡
- 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、标准摩尔生成吉布斯自由能
- 6、温度、压力及惰性气体对化学平衡的影响
- 7、同时化学平衡
- 8、反应的耦合
- 9、近似计算

### (七) 统计热力学基础

- 1、概论
- 2、玻兹曼统计
- 3、配分函数
- 4、各配分函数的求法及其对热力学函数的贡献
- 5、分子的全配分函数
- 6、用配分函数计算  $\Delta_r G_m^\theta$  和反应的平衡常数

### (八) 电解质溶液

- 1、电化学的基本概念与电解定律
- 2、离子的电迁移和迁移数
- 3、电解质溶液的电导
- 4、电解质的平均活度和平均活度因子
- 5、强电解质溶液理论简介

### (九) 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、可逆电池的热力学
- 5、电动势产生的机理
- 6、电极电势和电池的电动势
- 7、电动势测定的应用

## **(十) 电解与极化作用**

- 1、分解电压
- 2、极化作用
- 3、电解时电极上的竞争反应
- 4、金属的电化学腐蚀、防腐与金属的钝化
- 5、化学电源

## **(十一) 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、碰撞理论
- 7、过渡态理论
- 8、单分子反应理论
- 9、在溶液中进行的反应
- 10、光化学反应
- 11、催化反应动力学

## **(十二) 表面物理化学**

- 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、溶液的表面吸附
- 4、液-液界面的性质
- 5、L-B 膜及生物膜
- 6、液-固界面现象
- 7、表面活性剂及其作用
- 8、固体表面的吸附
- 9、气-固相表面催化反应

## **(十三) 胶体分散系统和大分子溶液**

- 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、双电层理论和 $\xi$ 电位
- 7、溶胶的稳定性和聚沉作用
- 8、乳状液
- 9、凝胶
- 10、大分子溶液
- 11、Donnan 平衡和聚电解质溶液的渗透压

## 二、考试要求

### (一) 气体

了解气体分子运动公式的推导过程，建立微观的运动模型。了解前人对问题的处理方法和过程。了解理想气体的微观模型，熟练使用理想气体状态方程。了解分子速度和能量分布公式的推导及物理意义。了解实际气体状态方程及对实际气体的计算。了解对比状态；会使用压缩因子图。

### (二) 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、状态函数、变化过程和途径等。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及各种过程中功与热的计算。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  $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、 $Q$  和  $W$ 。熟练应用生成焓、燃烧焓来计算焓变。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。从微观角度了解能量均分原理和热力学第一定律的本质。

### (三) 热力学第二定律

了解自发变化的共同特征，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。注意在熟记热力学函数  $U$ 、 $H$ 、 $S$ 、 $F$ 、 $G$  的定义，并了解其物理意义。明确  $\Delta G$  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  $\Delta S$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta A$  和  $\Delta G$ ，学会设计可逆过程，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。了解熵的统计意义。

### (四) 多组分体系热力学及其在溶液中的应用

熟悉多组分系统的组成表示法及其相互关系。掌握偏摩尔量和化学势的定义，了解它们之间的区别和在多组分系统中引入偏摩尔量和化学势的意义。掌握理想气体化学势

的表示式及其标准态的含义，了解理想和非理想气体化学势的表示式以及两者的共同之处，了解逸度的概念。了解理想液态混合物的通性及化学势的表示方法。了解理想稀溶液中各组分化学势的表示法。熟悉稀溶液的依数性，会用依数性计算未知物的摩尔质量。了解相对活度的概念，描述溶剂的非理想程度。了解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、组分数和自由度等相平衡中的基本概念。了解相律的推导过程，熟练掌握相律在相图中的应用。能看懂各种类型的相图，并进行简单分析，理解相图中各相区、线和特殊点所代表的意义，了解其自由度的变化情况。在双液系相图中，了解完全互溶、部分互溶和完全不互溶相图的特点，掌握如何利用相图进行有机物的分离提纯。学会用步冷曲线绘制二组分低共熔点相图，会对相图进行分析，并了解二组分低共熔相图和水盐相图在冶金、分离、提纯等方面的应用。了解三组分系统相图中点、线、面的含义，学会将三组分系统相图用于盐类的分离提纯和有机物的萃取方面。

### （六）化学平衡

了解从平衡常数导出化学反应等温式，并掌握这个公式的使用。了解从化学势导出标准平衡常数。掌握均相和多相反应的平衡常数表示式。理解 $\Delta G_m^\theta$ 的意义以及标准平衡常数的关系，掌握 $\Delta G_m^\theta$ 的求算和应用。理解 $\Delta G_m^\theta$ 的意义并掌握其用途。熟悉温度，压力和惰性气体对平衡的影响。

### （七）统计热力学基础

了解统计系统的分类和统计热力学的基本假定。了解最概然分布和撷取最大项原理。了解配分函数的定义及其物理意义，知道配分函数与热力学函数的关系。了解各种配分函数的计算方法，学会用配分函数计算简单分子的热力学函数，掌握理想气体简单分子平动熵的计算。了解分子配分函数的分离和全配分函数的组成。了解自由能函数和热焓函数，用自由能函数和配分函数计算平衡常数。

### （八）电解质溶液

掌握电化学的基本概念和电解定律，了解迁移数的意义及常用的测定迁移数的方法。掌握电导率、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。掌握迁移数与摩尔电导率、离子电迁移率之间的关系，能熟练地进行计算。理解电解质的离子平均活度、平均活度因子的意义及其计算方法。了解强电解质溶液理论的基本内容及适用范围，并会计算离子强度及使用德拜-休克尔极限公式。

### （九）可逆电池的电动势及其应用

掌握形成可逆电池的的必要条件、可逆电极的类型和电池的书面表示方法，能熟练、正确地写出电极反应和电池反应。了解对消法测电动势的基本原理和标准电池的作用。在正确写出电极和电池反应的基础上，熟悉地用 Nernst 方程计算电极电势和电池的电动势。了解电动势产生的机理和氢标准电极的作用。掌握热力学与电化学之间的联系，会利用电化学测定的数据计算热力学函数的变化值。熟悉电动势测定的主要应用，会从可逆电池测定数据计算平均活度因子、解离平衡常数和溶液的 pH 值。

### (十) 电解与极化作用

了解分压的意义，要使电解池不断地进行工作必须克服的阻力的种类。了解极化现象、超电势、极化作用的种类、降低极化作用的方法。了解极化曲线、电解池与原电池的极化曲线的异同点。掌握  $\text{H}_2(\text{g})$  的超电势的计算。在电解过程中，能用计算的方法判断在两个电极上首先发生反应的物质。了解电解的一般过程及其应用。了解金属腐蚀的类型，了解常用的防止金属腐蚀的方法。了解常用化学电源的基本原理、类型及目前的发展概况，特别是燃料电池的应用前景。

### (十一) 化学反应动力学基础

掌握宏观动力学中反应速率的表示法，基元反应，非基元反应，反应级数，反应分子数，速率常数等的基本概念。掌握简单级数的反应如零级、一级、二级的特点，从实验数据利用各种方法判断反应级数，熟练地利用速率方程计算速率常数，半衰期等。掌握三种典型的复杂反应（对峙反应、平行反应和连续反应）的特点，学会使用合理的近似的方法作一些简单的计算。掌握温度对反应速率的影响，特别是在平行反应中如何进行温度调控，以提高所需产物的产量。掌握 Arrhenius 经验式的各种表示形式，掌握活化能的含义，它对反应速率的影响，以及活化能的求算方法。掌握链反应的特点，用稳态近似、平衡假设和速控步等近似方法从复杂反应的机理推导出速率方程。

了解较常用的反应速率理论，碰撞理论和过渡态理论采用的模型，推导过程中引进的假定、计算速率常数的公式及理论的优缺点。用这两个理论计算简单反应的速率常数，掌握活化能、阈能和活化焓等能量之间的关系。了解微观反应动力学的发展概况、常用的实验方法和该研究在理论上的意义。了解溶液反应的特点和溶剂对反应的影响（原盐效应），会判断离子强度对不同反应速率的影响。了解扩散对反应的影响。了解较常用的测试快速反应的方法，学会用弛豫法来计算简单快速对峙反应的两个速率常数。了解光化学反应的基本定律、光化学平衡与热化学平衡的区别以及这类反应的发展趋势和应用前景。了解催化反应特别是酶催化反应的特点、催化剂改变反应速率的本质和常用催化剂的类型。了解自催化反应的特点和产生化学振荡的原因。

### (十二) 表面物理化学

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。了解表面活性剂的特点、作用及大致分类，它在表面上作定向排列及降低表面自由能的情况。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，能解释简单的表面反应动力学。了解化学吸附与物理吸附的区别，了解影响固体吸附的主要因素。了解化学吸附和多相催化反应的关系，了解气-固相表面催化反应速率的特点及反应机理。

### (十三) 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，憎液溶胶的胶粒结构、制备和净化常用的方法。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，掌握动电电位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。了解凝胶的分类、形成及主要性质。了解大分子溶液与溶胶的异同点及大分子物质平均摩尔质量的种类和测定方法。了解什么是唐南平衡，如何较准确地用渗透压法测定聚电解质的数均摩尔质量。了解牛顿流体和非牛顿流体的区别，了解粘弹性流体的特点。了解纳米材料的制备和特性。

## 三、主要参考书

《物理化学》(第五版)，上、下册，傅献彩、沈文霞、姚天扬、侯文华编，高等教育出版社，2005年。书中以“\*”号作记的，不作要求。

## 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：中国科学院大学

编制日期：2021年6月18日