

2022 年硕士研究生入学考试初试自命题科目考试大纲

科目代码: 802 科目名称: 物理化学 (不含实验)

## 一、考查目标与要求

1. 《物理化学上》主要研究化学变化和相变化的平衡规律, 通过本课程的学习, 学生应比较牢固地掌握物理化学基本概念及计算方法, 同时还应得到一般科学方法的训练和逻辑思维能力的培养。这种训练和培养贯穿于课程教学的整个过程中, 使学生体会和掌握怎样由实验结果出发进行归纳和演绎, 或由假设和模型上升为理论, 并结合具体的条件应用理论解决实际问题的方法。

2. 物理化学 (下) 主要研究化学变化和相变化的平衡规律和变化速率规律, 本课程主要包括化学动力学、电化学和界面化学及胶体化学几个部分。通过本课程的学习, 学生应比较牢固地掌握物理化学基本概念及计算方法, 同时还应得到一般科学方法的训练和逻辑思维能力的培养。

## 二、考试内容

### 绪论

#### (一) 本章基本要求

1. 了解物理化学课程的内容;
2. 了解学习物理化学的要求及方法;
3. 理解物理量的表示和对数中的物理量, 掌握量值计算。

#### (二) 主要内容

1. 物理化学课程的内容
2. 学习物理化学的要求及方法
3. 物理量的表示及运算

### 第一章 气体的 pVT 关系

#### (一) 本章基本要求

1. 理解理想气体模型和摩尔气体常数, 掌握理想气体状态方程;

2. 理解混合物的组成和理想气体状态方程对理想气体混合物的应用，掌握理想气体的分压定律和分体积定律；
3. 了解气体的临界状态和气体的液化理解液体的饱和蒸汽压；
4. 了解真实气体的  $pV_m - p$  图、范德华方程；
5. 理解对应状态原理，了解普遍化压缩因子图。

## (二) 主要内容

1. 理想气体状态方程
2. 理想气体混合物
3. 真实气体的液化及临界参数
4. 真实气体状态方程
5. 对应状态原理及普遍化压缩因子图

# 第二章 热力学第一定律

## (一) 本章基本要求

1. 理解系统与环境、状态与状态函数、广度量和强度量、热力学平衡态、过程与途径、状态函数法、热与功、体积功、热力学能；
2. 掌握热力学第一定律，了解焦耳实验及意义，理解理想气体的热力学能和焓；
3. 理解恒容热、恒压热及焓，掌握恒容热、恒压热及焓的计算，盖斯定律；
4. 理解恒压与恒容摩尔热容的关系，掌握气体恒容变温过程、恒压变温过程和凝聚态物质变温过程热、功、热力学能变和焓变的计算；
5. 理解相、相变焓；
6. 理解反应进度、化学反应计量式及物质的标准态，摩尔反应焓，标准摩尔反应焓；
7. 理解标准摩尔生成焓、标准摩尔燃烧焓，恒压反应热与恒容反应热的关系，掌握由标准摩尔生成焓和标准摩尔燃烧焓计算标准摩尔反应焓，基希霍夫公式，非恒温反应过程热的计算；
8. 理解气体可逆膨胀压缩过程、理想气体恒温可逆过程和理想气体绝热可逆过程，掌握理想气体绝热可逆过程方程式、可逆过程功、热、热力学能变和焓变的计算，掌握理想气体绝热不可逆过程功、热、热力学能变和焓变的计算；
9. 了解焦耳-汤姆逊实验，理解节流膨胀的热力学特征与焦耳-汤姆逊系数。

## (二) 主要内容

1. 热力学基本概念及术语
2. 热力学第一定律
3. 恒容热、恒压热及焓

- 4. 摩尔热容
- 5. 相变焓
- 6. 化学反应焓
- 7. 标准摩尔反应焓的计算
- 8. 可逆过程与可逆体积功
- 9. 节流膨胀与焦耳-汤姆逊效应

### 第三章 热力学第二定律

#### (一) 本章基本要求

- 1. 理解自发过程、自发过程的共同特征、热力学第二定律；
- 2. 理解卡诺循环和卡诺热机效率，掌握热机效率的表达；
- 3. 理解熵、熵的物理意义，熵增原理、熵判据；
- 4. 掌握环境熵变、凝聚态物质变温过程熵变、气体恒容变温、恒压变温过程熵变、理想气体 pVT 变化过程熵变的计算，掌握可逆相变与不可逆相变过程熵变的计算；
- 5. 理解热力学第三定律、规定熵、标准熵、标准摩尔反应熵，掌握标准摩尔反应熵的计算；
- 6. 理解亥姆霍兹函数和吉布斯函数、亥姆霍兹函数判据和吉布斯函数判据，掌握恒温过程亥姆霍兹函数变和吉布斯函数变的计算；
- 7. 掌握热力学基本方程（考核概率 10%），要求理解吉布斯-亥姆霍兹方程和麦克斯韦关系式；
- 8. 掌握克拉佩龙方程、克劳修斯-克拉佩龙方程。

#### (二) 主要内容

- 1. 热力学第二定律
- 2. 卡诺循环与卡诺定理
- 3. 熵与克劳修斯不等式
- 4. 熵变的计算
- 5. 热力学第三定律和化学变化过程熵变的计算
- 6. 亥姆霍兹函数和吉布斯函数
- 7. 热力学基本方程及麦克斯韦关系式
- 8. 热力学第二定律在单组分系统相平衡中的应用

### 第四章 多组分系统热力学

#### (一) 本章基本要求

- 1. 了解吉布斯-杜亥姆方程，理解偏摩尔量，偏摩尔量之间的函数关系；

2. 了解多组分多相系统的热力学公式，理解化学势，多组分单相系统的热力学公式，掌握化学势判据及应用；
3. 理解纯真实气体的化学势，真实气体混合物中任一组分的化学势，掌握标准化学势的定义，纯理想气体的化学势，理想气体混合物中任一组分的化学势；
4. 了解逸度因子的计算，理解逸度与逸度因子；
5. 掌握拉乌尔定律和亨利定律；
6. 理解理想液态混合物的定义，掌握理想液态混合物中任一组分的化学势的表示及理想液态混合物的混合特征；
7. 了解各组成标度表示的溶质的化学势，理解分配定律，掌握理想稀溶液的定义，理想稀溶液溶剂和溶质的化学势；
8. 了解活度，理解真实液态混合物与真实溶液的活度和活度因子；
9. 掌握理想稀溶液的依数性质。

## (二)、主要内容

1. 偏摩尔量
2. 化学势
3. 气体组分的化学势
4. 逸度与逸度因子
5. 拉乌尔定律和亨利定律
6. 理想液态混合物
7. 理想稀溶液
8. 活度与活度因子
9. 稀溶液的依数性

## 第五章 化学平衡

### (一)本章基本要求

1. 理解化学反应的平衡条件及反应的摩尔吉布斯函数变；
2. 掌握化学反应的等温方程和标准平衡常数，了解其它平衡常数，理解相关化学反应的标准平衡常数之间的关系；
3. 掌握标准平衡常数、平衡组成、平衡转化率的计算；
4. 掌握温度对平衡常数的影响——范特霍夫方程；
5. 掌握压力、惰性组分、反应物配比对转化率的影响；

## (二) 主要内容

1. 化学反应的方向及平衡条件
2. 理想气体化学反应的等温方程及标准平衡常数
3. 平衡常数及平衡组成的计算
4. 温度对标准平衡常数的影响
5. 其它因素对理想气体反应平衡的影响

## 第六章 相平衡

### (一) 本章基本要求

1. 理解相、自由度、组分数、物种数、相平衡的概念，掌握相律及其应用；
2. 理解过冷水、亚稳平衡、三相点、系统点的概念，掌握水的相图；
3. 理解液相线、气相线、相点、泡点、露点的概念，掌握二组分理想液态混合物的气-液平衡相图；
4. 理解一般正偏差、一般负偏差、最大正偏差、最大负偏差、恒沸点、恒沸混合物的概念，掌握非理想完全互溶双液系蒸气压-组成图和沸点-组成图；
5. 理解部分互溶双液系和完全不互溶双液系中共轭溶液、临界会溶点，理解液体的相互溶解度、共轭溶液的饱和蒸汽压；
6. 了解绘制相图的溶解度法，理解低共熔点、低共熔混合物、步冷曲线的概念，掌握热分析法；
7. 了解转熔温度，掌握生成化合物的二组分凝聚系统相图；
8. 理解固态完全互溶系统和固态部分互溶系统相图；

### (二) 主要内容

1. 相律
2. 单组分系统相图
3. 二组分理想液态混合物的气-液平衡相图
4. 二组分真实液态混合物的气-液平衡相图
5. 二组分液态部分互溶系统和完全不互溶系统的气-液平衡相图
6. 二组分固态不互溶系统的液-固平衡相图
7. 生成化合物的二组分凝聚系统相图
8. 二组分固态互溶系统的液-固平衡相图

## 第七章 电化学

### (一) 本章基本要求

1. 掌握电解质溶液的导电机理和离子迁移数的概念；
2. 掌握电导、电导率和摩尔电导率的概念与计算；
3. 掌握电导测定的应用：弱电解质解离度、解离平衡常数计算和难溶盐溶解度计算；
4. 掌握电解质溶液活度、平均活度、平均活度因子计算及离子强度、德拜-休克尔极限公式；
5. 掌握可逆电池、电池图示及电池电动势的测定；
6. 掌握能斯特方程的应用；
7. 掌握原电池反应热力学函数计算及标准平衡常数计算；
8. 掌握电极的种类及原电池设计；
9. 了解电解与极化和原电池与电解池极化的差别。

### (二) 主要内容

1. 电极过程、电解质溶液及法拉第定律
2. 离子迁移数
3. 电导、电导率、摩尔电导率、离子独立运动定律和电导测定的应用
4. 电解质的平均离子活度因子及德拜—休克尔极限公式
5. 可逆电池及其电动势的测定
6. 原电池热力学及能斯特方程
7. 电极电势、液体接界电势和原电池电动势的计算
8. 电极的种类
9. 原电池的设计
10. 分解电压
11. 极化作用
12. 电解时电极反应

## 第十章 界面现象

### (一) 本章基本要求

1. 理解液体的表面张力、表面功和表面吉布斯函数的概念；
2. 掌握弯曲液面的附加压力和微小液滴的饱和蒸气压的计算；
3. 掌握朗缪尔单分子层吸附理论及吸附等温式；
4. 掌握接触角、杨氏方程和铺展系数；

5. 掌握吉布斯吸附等温式；
6. 了解表面活性剂的概念、结构与应用。

## (二) 主要内容

1. 界面张力及其影响因素
2. 弯曲液面的附加压力及其后果和微小液滴的饱和蒸汽压—开尔文公式
3. 亚稳状态及新相的生成
4. 固体表面的物理吸附与化学吸附
5. 兰缪尔单分子层吸附理论及吸附等温式
6. 液固界面：接触角与杨氏方程、润湿现象
7. 溶液表面的吸附现象、表面过剩与吉布斯吸附等温式
8. 表面活性物质在吸附层的定向排列

# 第十一章 化学动力学

## (一) 本章基本要求

1. 掌握化学反应速率的定义、基元反应；
2. 掌握基元的速率方程—质量作用定律；
3. 掌握速率方程的积分形式—零级反应、一级反应、二级反应和 n 级反应；
4. 掌握半衰期法确定速率方程；
5. 掌握温度对反应速率的影响、活化能及阿伦尼乌斯方程；
6. 了解典型的复合反应—对行反应、平行反应和连串反应；
7. 掌握复合反应速率方程的近似处理法—选取控制步骤法、平衡态近似法和稳态近似法；
8. 气体反应的碰撞理论和势能面与过渡状态理论；
9. 了解光化学反应第一定律和第二定律；
10. 了解光化学反应的机理及速率方程；
11. 掌握催化作用的基本特征。

## (二) 主要内容

1. 化学反应的速率与速率方程
2. 速率方程的积分形式—零级反应、一级反应、二级反应和 n 级反应
3. 速率方程的确定—尝试法、初始速率法、半衰期法和隔离法
4. 温度对反应速率的影响，活化能及阿伦尼乌斯方程
5. 典型复合反应—对行反应、平行反应和连串反应

6. 复合反应速率的近似处理方法- 选取控制步骤法、稳态近似法和平衡态近似法
7. 链反应-单链反应的特征、由单链反应的机理推导速率方程
8. 气体反应的碰撞理论
9. 势能面与过渡状态理论
10. 光化学反应
11. 催化作用的通性

考试内容范围：以上每章基本要求中的所有内容。

### 三、课程教材与参考书目

#### 1. 课程教材：

[1] 天津大学物理化学教研室编，《物理化学》(上、下册)(第六版)，高等教育出版社出版，2017年12月。

#### 2. 参考书目：

- [1] 傅献彩主编，《物理化学》(第五版)，高等教育出版社，2006年。
- [2] 印永嘉主编，《物理化学简明教程》(第三版)，人民教育出版社，1992年。
- [3] 傅玉普主编，《多媒体物理化学》(第三版)，大连理工大学出版社，1998年。
- [4] 何美、周华锋主编，《物理化学简明双语教程》，中国石化出版社，2011年。
- [5] 沈阳化工大学物理化学教研室编，《物理化学学习指导》。