

# 中国科学院大学硕士研究生入学考试 《物理化学（乙）》考试大纲

本《物理化学》（乙）考试大纲适用于报考中国科学院大学化工类专业的硕士研究生入学考试。物理化学是化学学科的重要分支，是整个化学学科和化工学科的理论基础。它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。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）气体的 PVT 关系

- 1、理想气体状态方程
- 2、理想气体混合物
- 3、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

### （二）热力学第一定律

- 1、热力学基本概念
- 2、热力学第一定律
- 3、恒容热、恒压热、焓
- 4、热容、恒容变温过程、恒压变温过程
- 5、焦耳实验，理想气体的热力学能、焓
- 6、气体可逆膨胀压缩过程
- 7、相变化过程
- 8、溶解焓及混合焓
- 9、化学计量数、反应进度和标准摩尔反应焓
- 10、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

- 11、节流膨胀与焦耳—汤姆逊效应
- 12、稳流过程的热力学第一定律及其应用

### (三) 热力学第二定律

- 1、卡诺循环
- 2、热力学第二定律
- 3、熵、熵增原理
- 4、单纯  $pVT$  变化熵变的计算
- 5、相变过程熵变的计算
- 6、热力学第三定律和化学变化过程熵变的计算
- 7、亥姆霍兹函数和吉布斯函数
- 8、热力学基本方程
- 9、克拉佩龙方程
- 10、吉布斯—亥姆霍兹方程和麦克斯韦关系式

### (四) 多组分系统热力学

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

### (五) 化学平衡

- 1、化学反应的等温方程
- 2、理想气体化学反应的标准平衡常数

- 3、温度对标准平衡常数的影响
- 4、其它因素对理想气体化学平衡的影响

压力对于平衡转化率的影响；惰性组分对平衡转化率的影响；反应物的摩

- 5、真实气体反应的化学平衡
- 6、混合物和溶液中的化学平衡

## (六) 相平衡

- 1、相律
- 2、杠杆规则
- 3、单组分系统相图
- 4、二组分理想液态混合物的气-液平衡相图
- 5、二组分真实液态混合物的气-液平衡相图
- 6、二组分液态部分互溶系统及完全不互溶系统的气-液平衡相图
- 7、二组分固态不互溶系统液-固平衡相图
- 8、二组分固态互溶系统液-固平衡相图
- 9、生成化合物的二组分凝聚系统相图
- 10、三组分系统液-液平衡相图

## (七) 电化学

- 1、电解质溶液的导电机理及法拉第定律
- 2、离子的迁移数
- 3、电导、电导率和摩尔电导率
- 4、电解质的平均离子活度因子
- 5、可逆电池及其电动势的测定
- 6、原电池热力学
- 7、电极电势和液体接界电势
- 8、电极的种类
- 9、原电池设计举例
- 10、分解电压
- 11、极化作用

## 12、电解时的电极反应

### (八) 统计热力学初步

- 1、粒子各运动形式的能级及能级的简并度
- 2、能级分布的微态数及系统的总微态数
- 3、最概然分布与平衡分布
- 4、玻耳兹曼分布
- 5、粒子配分函数的计算
- 6、系统的热力学能与配分函数的关系
- 7、系统的摩尔定容热容与配分函数的关系
- 8、系统的熵与配分函数的关系
- 9、其它热力学函数与配分函数的关系
- 10、理想气体反应的标准平衡常数

### (九) 界面现象

- 1、界面张力
- 2、弯曲液面的附加压力及其后果
- 3、固体表面
- 4、液-固界面
- 5、溶液表面

### (十) 化学动力学

- 1、化学反应的反应速率及速率方程
- 2、速率方程的积分形式
- 3、速率方程的确定
- 4、温度对反应速率的影响
- 5、典型复合反应
- 6、复合反应速率的近似处理法
- 7、链反应
- 8、气体反应的碰撞理论

- 9、势能面与过渡状态理论
- 10、溶液中反应
- 11、多相反应
- 12、光化学
- 13、催化作用的通性
- 14、单相催化反应
- 15、多相催化反应

### (十一) 胶体化学

- 1、胶体系统的制备
- 2、胶体系统的光学性质
- 3、胶体系统的动力性质
- 4、溶胶系统的电学性质
- 5、溶胶的稳定与聚沉
- 6、悬浮液
- 7、乳状液
- 8、泡沫
- 9、气溶胶
- 10、高分子化合物溶液的渗透压和粘度

## 二、考试要求

### (一) 气体的 PVT 关系

掌握理想气体状态方程和混合气体的性质（道尔顿分压定律、阿马加分容定律）。了解实际气体的状态方程（范德华方程）。了解实际气体的液化和临界性质。了解对应状态原理与压缩因子图。

### (二) 热力学第一定律

明确热力学的一些基本概念，如体系、环境、状态、功、热、变化过程等。掌握热力学第一定律和内能的概念。熟知功与热正负号和取号惯例。明确准静态过程与可逆过程的意义及特征。明确  $U$  及  $H$  都是状态函数，以及状态函数的特

性。较熟练地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  $W$ 。能熟练应用生成热、燃烧热计算反应热。会应用盖斯定律和基尔霍夫定律进行一系列计算。了解卡诺循环的意义。

### (三) 热力学第二定律

明确热力学第二定律的意义及其与卡诺定理的联系。理解克劳修斯不等式的重要性。注意在导出熵函数的过程中，公式推导的逻辑推理。熟记热力学函数  $U$ 、 $H$ 、 $S$ 、 $F$ 、 $G$  的定义，明确其在特殊条件下的物理意义和如何利用它们判别过程变化的方向和平衡条件。较熟练地运用吉布斯-亥姆霍兹公式和克劳修斯-克拉贝龙方程式。掌握熵的统计意义。了解热力学第三定律，明确规定熵的意义、计算及其应用。

### (四) 多组分系统热力学

熟悉溶液浓度的各种表示法及其相互关系。掌握理想溶液定义、实质和通性。掌握拉乌尔定律和亨利定律。了解逸度和活度的概念，了解如何利用牛顿图求气体的逸度系数。明确偏摩尔量和化学势的意义。掌握表示溶液中各组分化学势的方法。了解稀溶液依数性公式推导和分配定律公式的推导和热力学处理溶液问题的一般方法。

### (五) 化学平衡

掌握反应等温式的应用。掌握均相和多相反应的平衡常数表示法。理解  $\Delta_r G_m^0$  的意义，由  $\Delta_r G_m^0$  估计反应的可能性。熟悉  $K_p^0$ 、 $K_p$ 、 $K_x$ 、 $K_c$  的意义、单位及其关系。了解平衡常数与温度、压力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数据计算平衡常数。了解同时平衡、反应耦合、近似计算等处理方法。

### (六) 相平衡

掌握相、组分数和自由度的定义。了解相律的推导过程及其在相图中的应用。掌握杠杆规则在相图中的应用。在双液系中以完全互溶的双液系为重点掌握  $P$ - $X$  图和  $T$ - $X$  图。在二组分液-固体系中，以简单共熔物的相图为重

点，掌握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。

### (七) 电化学

掌握电导率、摩尔电导率的意义及其与溶液浓度的关系。了解离子独立移动定律及电导测定的一些应用。熟悉迁移数与摩尔电导率、离子迁移率之间的关系。掌握电解质的离子平均活度系数的意义及其计算方法。了解电解质溶液理论（主要是离子氛的概念），并会使用德拜-休克尔极限公式。掌握电动势与  $\Delta_r G_m$  的关系，熟悉电极电势的符号惯例。熟悉标准电极电势及其应用（包括氧化能力的估计，平衡常数的计算等）。对于所给的电池能熟练、正确地写出电极反应和电池反应并能计算其电动势。明确温度对电动势的影响及  $\Delta_r H_m$  和  $\Delta_r S_m$  的计算。了解分解电压的意义。了解产生极化作用的原因。

### (八) 统计热力学初步

了解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原因。明确配分函数定义及其物理意义。了解定位体系与非定位体系的热力学函数的差别。了解平动、转动、振动配分函数及其对热力学函数的贡献。

### (九) 界面现象

掌握表面吉布斯函数、表面张力的概念，了解表面张力与温度的关系。掌握弯曲表面的附加压力产生的原因及其与曲率半径的关系，会使用杨-拉普拉斯公式进行简单计算。了解弯曲表面上的蒸气压，学会使用 Kelvin 公式。理解吉布斯吸附等温式及各项的物理意义，并能进行简单的计算。了解表面活性物质结构特性、表面活性剂的分类及其应用。了解液-固界面的铺展与润湿现象。理解气-固表面的吸附本质、吸附等温线的主要类型和吸附热力学。

### (十) 化学动力学

掌握等容反应速率的表示法、基元反应、反应级数、反应分子数等基本概念。掌握具有简单级数的反应的速率方程和特征，并能够由实验数据确定简单反应的级数。对三种典型的复杂反应（对峙反应、平行反应和连串反应），掌握其各自

的特点，并能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，理解阿仑尼乌斯经验式中各项的含义，计算  $E_a$ 、 $A$ 、 $k$  等物理量。掌握链反应的特点。掌握稳态近似法、平衡态法和速控步骤法等近似处理方法。理解碰撞理论和过渡状态理论。了解溶液中反应的特点和溶剂、电解质对反应速率的影响。了解催化反应的特点和常见催化反应的类型。了解光化学反应的特点。

### （十一）胶体化学

掌握胶体分散体系的动力性质、光学性质、电学性质等方面的特点，能利用这些特点对胶体粒子大小、带电情况等方面分析并能应用于实践。了解溶胶稳定性特点及电解质对溶胶稳定性的影响，能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。了解唐南平衡。

## 三、主要参考书

《物理化学》上、下册（第四版），天津大学物理化学教研室所编，高等教育出版社，2001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：中国科学院大学

日期：2023年6月26日