

# 吉首大学硕士研究生入学同等学力加试自命题考试大纲

考试科目名称：物理化学

## 一、考试形式与试卷结构

### 1) 试卷成绩及考试时间

本试卷满分为 100 分，考试时间为 120 分钟。

### 2) 答题方式

闭卷、笔试

### 3) 试卷内容结构

化学热力学                      约 48%

统计热力学                      约 7%

电化学                              约 20%

化学动力学                      约 20%

胶体与界面化学                约 5%

### 4) 题型结构

a: 单选题，15 小题，每小题 2 分，共 30 分

b: 填空题，5 小题，每小题 4 分，共 20 分

c: 解答题（包括证明题），6-7 小题，每小题 10 分或 5 分，共 50 分

## 二、考试内容与考试要求

### （一）化学热力学部分

#### 1、热力学第一定律及其应用

##### 考试内容

热力学的一些基本概念，可逆过程，温度，焓，热容，Carnot 循环，Joule-Thomson 效应，等压热效应，等容热效应，反应进度，标准摩尔焓变，标准摩尔生成焓，标准摩尔燃烧焓，键焓，热力学第零定律，热力学第一定律及其

对理想气体、相变过程和化学反应过程的应用，Hess 定律，Kirchhoff 定律，能量均分原理。

### 考试要求

理解并掌握热力学的一些基本概念：系统、环境、热、功、热力学能、焓、热容、状态函数及其特性、强度性质、广度性质、过程、途径、准静态过程、可逆过程与不可逆过程、过程方程式、热机效率、冷冻系数、节流过程、反应进度、标准摩尔焓变、标准摩尔生成焓、标准摩尔燃烧焓、键焓等。

熟练掌握一些基本定律和原理：热力学第零定律、热力学第一定律、Hess 定律、Kirchhoff 定律、能量均分原理。

熟练应用热力学第一定律：计算理想气体在自由膨胀、等温、等压、绝热、等容、节流膨胀、卡诺循环等过程中的  $\Delta U$ ， $\Delta H$ ， $Q$  和  $W$  等；可逆相变及不可逆相变过程的  $\Delta U$ ， $\Delta H$ ， $Q$  和  $W$ ；等温或非等温化学反应过程的反应焓变、终态温度等。

## 2、热力学第二定律及其应用

### 考试内容

自发变化，热温商，熵，规定熵，Helmholtz 自由能，Gibbs 自由能，热力学概率，温-熵图，特性函数，特征变量，熵流、熵产生等基本概念。热力学第二定律，热力学第三定律，熵增原理，卡诺定理，Boltzmann 熵定理等基本定律和原理。热力学基本方程，Maxwell 关系式，Gibbs-Helmholtz 方程等基本方程式。熵判据，Gibbs 自由能判据，Helmholtz 自由能判据及特性函数判据等判断自发变化方向和限度的判据。理想气体的各种过程、相变过程、化学反应过程的  $\Delta S$ ， $\Delta G$  和  $\Delta A$  等的计算。

### 考试要求

掌握并理解自发变化、熵、规定熵、Helmholtz 自由能、Gibbs 自由能、热力学概率、特性函数、特征变量、熵流、熵产生等基本概念及其物理意义。熟练掌握热力学第二定律的各种表述及其意义，了解热力学第三定律的内容。能熟练地计算理想气体的各种过程、相变过程、化学反应过程的  $\Delta S$ ， $\Delta G$  和  $\Delta A$  等状态函数变化，并熟练应用相应热力学判据判断过程的可逆性及自发变化的方向。能熟练应用热力学基本方程、Maxwell 关系式、重要状态函数的定义式等，利用热力学方法进行一些状态函数间关系的推导证明。

### 3、多组分系统热力学及其在溶液中的应用

#### 考试内容

多组分系统组成的表示法，偏摩尔量及其物理意义，化学势及其物理意义，各类系统中组分化学势的表达式及其标准状态，逸度、逸度因子、理想液态混合物、理想稀溶液、活度、活度因子、超额函数等的定义，理想液态混合物的通性，稀溶液的依数性，吉布斯集合公式和 Gibbs-Duhem 公式，Raoult 定律和 Henry 定律，分配定律。

#### 考试要求

了解并掌握用化学势讨论平衡问题的方法，如依数性公式的推导及应用；各组分化学势的表示及其各种标准态；等温、等压下由纯组分混合制备混合物或溶液时系统  $\Delta G$  的计算。理解偏摩尔量概念及其物理意义；吉布斯集合公式和 Gibbs-Duhem 公式的物理意义及其应用；理想液态混合物和理想稀溶液的定义及物理意义；掌握 Raoult 定律和 Henry 定律及其各种应用；理想液态混合物的性质；稀溶液依数性的概念及其通过依数性测定溶质分子量的方法；逸度及逸度因子的概念，活度的概念及其测定的方法，超额函数的概念，无热溶液、正规溶液的特点。掌握分配定律及其应用。

### 4、相平衡

#### 考试内容

多相平衡的一般条件，相律及其应用，Clapeyron 方程和 Clapeyron-Clausius 方程，外压与蒸汽压的关系，单组分系统的相图，超临界状态，杠杆规则，二组分系统的气-液相图和固-液相图及其应用，等边三角形坐标表示法及三组分系统的相图及应用，二级相变。

#### 考试要求

了解相律的推导过程；能看懂部分互溶的三液体系统和二固体和一液体的水盐系统相图并了解其应用；初步了解二级相变。掌握相、组分数和自由度等概念及理解其意义，并能利用相律进行相关计算；掌握相律在相图中的应用；掌握单组分系统相图的特征；熟练掌握二组分体系的气-液相图和固-液相图的意义及相图的绘制和应用；掌握杠杆规则及其应用。掌握三组分系统等边三角形坐标表示法；熟练掌握 Clapeyron 方程和 Clapeyron-Clausius 方程及其应用。

### 5、化学平衡

## 考试内容

反应进度，化学反应的亲势，化学反应的平衡条件、平衡常数、等温方程式，平衡常数的表示式，复相化学平衡，标准摩尔生成 Gibbs 自由能、标准状态下反应的 Gibbs 自由能变化值，各种因素如温度、压力及惰性气体对化学平衡的影响，同时化学平衡，反映的耦合，反应有利温度及标准状态下反应的 Gibbs 自由能变化值的近似计算或估算。

## 考试要求

了解如何用化学势讨论化学平衡，比如化学反应等温式的导出；反应进度的概念；三类反应生产条件的理论分析（常温常压气相反应，液相反应，高温高压气相反应）；对同时平衡、反应耦合和对复杂体系近似计算等的处理方法。掌握用化学反应等温式判断反应进行的方向；各种平衡常数的表示及其相互关系；温度对平衡常数的影响及其应用；压力、惰性气体等对平衡的影响；由标准摩尔生成 Gibbs 自由能计算平衡常数的方法；从平衡常数计算平衡转化率和平衡组成的方法。

## 6、统计热力学基础

### 考试内容

统计系统的分类，统计热力学的研究方法及其基本假定，最概然分布，摘取最大项法及其原理，量子统计方法及其应用，配分函数的定义及其物理意义，配分函数与热力学函数的关系，各种运动形式的配分函数的计算方法及其在简单分子热力学函数计算方面的应用，单原子和双原子分子的统计熵的计算，自由能函数，热焓函数，用配分函数计算标准状态下反应的 Gibbs 自由能变化值和平衡常数。

### 考试要求

了解热力学三大定律的统计解释，量子统计方法及其应用。掌握统计热力学的基本假定，宏观态、微观态和热力学几率等基本概念，Maxwell-Boltzmann 分布律的物理意义，配分函数的概念和各种运动形式的配分函数计算以及配分函数与热力学函数的关系，单原子和双原子分子统计熵的计算方法，从配分函数计算理想气体反应的平衡常数的方法。

## 7、电解质溶液

### 考试内容

电化学中的基本概念，原电池，电解池，离子的电迁移率，离子迁移数及其测定，电导，电导率，摩尔电导率，电导测定的应用，电解质的平均活度和平均活度因子，离子强度，离子氛，Faraday 电解定律，离子独立移动定律，Ostwald 稀释定律，强电解质溶液理论：Debye-Hückel 离子互吸理论，Debye-Hückel-Onsager 电导理论，Debye-Hückel 极限公式。

### 考试要求

了解迁移数的意义及常用的测定迁移数的方法，了解强电解质溶液理论的基本内容及适用范围。掌握电化学的基本概念，Faraday 电解定律，电导率和摩尔电导率的意义及它们与溶液浓度的关系；掌握迁移数与摩尔电导率、离子电迁移率之间的关系，并能熟练进行计算；熟悉离子独立移动定律及电导测定在如下几方面的应用：水纯度的检验，弱电解质的解离度和解离常数的计算，难溶盐溶解度的测定及计算，电导滴定；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，会计算离子强度和使用 Debye-Hückel 极限公式。

## 8、可逆电池的电动势及其应用

### 考试内容

可逆电池形成的必要条件，可逆电极的类型，电池的书写方法。电动势的测定，可逆电池热力学，电动势产生的机理和氢标准电极的作用，电动势测定的应用。

### 考试要求

了解对消法测电动势的基本原理和标准电池的作用，电动势产生的机理和氢标准电极的作用，液体接界电势的概念及消除方法。掌握可逆电池的书写方法，熟练、正确地写出电极反应和电池反应，能熟练地应用 Nernst 方程计算电极电势和电池的电动势，利用电化学测定数据计算热力学函数的变化值，可由电池反应设计电池。熟悉电动势测定的主要应用，会利用相应测定数据计算电解质溶液的平均活度因子、难溶盐的活度积以及弱酸或弱碱的解离常数、溶液的 pH 等。

## 9、电解与极化作用

### 考试内容

分解电压，极化作用，极化曲线，电解时电极上的竞争反应，金属的电化学腐蚀、防腐与金属的钝化，化学电源。

### 考试要求

了解分解电压的意义，极化现象，极化作用及其分类，超电势及其影响因素，氢超电势理论，电化学腐蚀的原因及防腐的方法，化学电源的类型及其应用。了解并掌握产生极化的原因及极化现象的应用，电解池和原电池极化曲线的异同点，Tafel 公式的物理意义及其在计算氢超电势方面的应用，析出电势与电极上的放电次序以及在金属离子分离方面的应用。

## 10、化学动力学基础（一）

### 考试内容

化学动力学的一些基本概念：基元反应，非基元反应，反应速率，反应机理，反应级数，反应分子数，速率常数，半衰期，活化能等。具有简单级数的反应，反应级数的测定，对峙反应，平行反应，连续反应，链反应，温度对反应速率的影响，拟定反应历程的一般方法，及处理反应历程时一些常用的近似处理方法。基元反应的质量作用定律，微观可逆性原理，反应独立共存原理。

### 考试要求

了解基元反应，非基元反应，反应速率，反应机理，反应级数，反应分子数，半衰期等基本概念，了解速率常数及其物理意义和影响因素，理解活化能的概念、基元反应活化能的物理意义及其估算方法。熟练掌握及应用基元反应的质量作用定律、微观可逆性原理和反应独立共存原理。掌握零级、一级、二级、三级等具有简单级数的反应的特点，能利用实验数据确定反应级数，并能熟练地利用速率方程进行相关计算。对于对峙反应，平行反应，连续反应要掌握它们各自的特点，并进行一些简单计算。掌握温度对反应速率的影响，对复合反应能确定有利于制备目标产物的温度条件，明确 Arrhenius 公式中各项的物理意义并掌握活化能的求算方法。掌握链反应的特点，会用稳态近似、平衡假设和速控步等近似方法从复杂反应的机理推导速率方程。

## 11、化学动力学基础（二）

### 考试内容

简单碰撞理论、过渡态理论、单分子反应的 Linedemann 理论和 RRKM 理论及与上述理论相关的一些基本概念，分子反应动态学简介，在溶液中进行的反应、光化学反应和催化反应动力学，快速反应的几种测试手段。

### 考试要求

了解单分子反应的 RRKM 理论的基本要点，了解弛豫法适用的条件及用弛豫

法计算快速对峙反应的速率常数，了解分子反应动态学的发展概况、常用实验方法和该研究的理论意义。了解溶液反应的特点、溶剂对反应的影响，会利用原盐效应判断离子强度对溶液中有离子参加的反应速率的影响。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，了解催化剂的特征、各类催化反应的特点和产生化学振荡的原因。

掌握简单碰撞理论的基本要点，过渡态理论的基本要点和热力学、统计热力学两种处理方法，会利用简单碰撞理论和过渡态理论计算一些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。掌握单分子反应的 Linedemann 理论的基本要点。掌握量子产率的计算并会处理简单的光化学反应的动力学问题。会处理酶催化反应的动力学问题。

## **12、表面物理化学**

### **考试内容**

表面化学中的一些基本概念，如比表面、表面张力、表面 Gibbs 自由能、润湿、铺展、吸附等，表面热力学的基本公式，弯曲表面上的附加压力和蒸汽压，溶液的表面吸附，液-液界面的性质，膜，液-固界面现象，表面活性剂及其作用，固体表面的吸附，气-固相表面催化反应。

### **考试要求**

理解表面化学中的基本概念，掌握表面张力和表面 Gibbs 自由能概念的异同点，了解表面张力与温度的关系。了解表面活性的概念及其原理，表面活性剂的分类及其几种重要作用。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，了解 Freundlich 等温式和乔姆金方程式及其适用的吸附类型，了解化学吸附和物理吸附的区别。

掌握表面热力学的基本公式，并能进行一些热力学计算。掌握 Young-Laplace 公式，Kelvin 公式和 Gibbs 吸附等温式，能对一些常见的表面现象进行解释以及进行一些简单计算。掌握 Langmuir 单分子吸附理论要点并能进行简单计算，掌握 BET 多分子层吸附理论要点及其主要应用。掌握气-固相表面催化反应的基本步骤、反应机理，能解释简单的表面反应动力学，以及利用反应机理、基元步骤活化能和吸附热等计算气-固相表面催化反应的表观活化能。

## **13、胶体分散系统和大分子溶液**

### **考试内容**

胶体的基本特性，溶胶的制备与净化，溶胶的动力性质、光学性质和电学性质，双电层理论和 $\zeta$ 电势，溶胶的稳定性和聚沉作用，乳状液，大分子溶液，凝胶，Donnan 平衡和聚电解质溶液的渗透压，流变学简介，纳米材料及纳米粒子。

### 考试要求

了解分散系统的大概分类，了解溶胶的制备、净化方法及其应用。了解憎液溶胶的胶团结构，其在动力性质、光学性质和电学性质等方面的特点，以及如何利用相关特点对胶体进行粒度大小、带电情况等方面进行研究，了解电泳、电渗等实验技术在工业、生物学、医学等方面的应用。了解双电层理论模型及相关概念，了解溶胶在稳定性方面的特点及胶体稳定性的 DLVO 理论。了解乳状液的种类、乳化剂的作用，凝胶的分类、形成和主要性质。了解大分子溶液和溶胶的异同点，大分子物质平均摩尔质量的种类及其分布的测定方法，大分子溶液黏度的几种表示法。了解 Donnan 平衡，Newton 流体和非 Newton 流体的区别及常见的流体类型。简单了解纳米材料的特性及制备方法。

掌握丁铎尔效应及其应用，掌握 $\zeta$ 电势等概念以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。掌握如何用渗透压法准确测定聚电解质的数均摩尔质量。

### 三、参考书目

- [1] 傅献彩，沈文霞，姚天扬，侯文华. 物理化学（第五版） 上、下册. 高等教育出版社，2006
- [2] 胡 英 主编. 物理化学（第四版）. 高等教育出版社，1999
- [3] 孙德坤，沈文霞，姚天扬，侯文华. 物理化学学习指导. 高等教育出版社，2007
- [4] 范崇政，杭瑚，蒋淮渭. 物理化学概念辨析·解题方法·应用实例（第 4 版）. 中国科学技术大学出版社，2010