832 物理化学 (工)

一、考试总体要求

本考试大纲适用于报考湖南大学化工与应化学类专业的硕士研究生入 学考试。为正确、客观、真实、公平的考核研究生入学前本科层次的物理 化学基础，为研究生入学选拔和今后的研究生教育提供依据，采用此大纲 对考生进行物理化学知识水平考试。《物理化学》是大学本科化工与应化 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、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。

二、考试内容及范围

**1.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

**要求：**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Δ*U*、Δ*H*、*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。

**2.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）ΔG 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

**要求：**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Δ*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Δ*S*、Δ*H* 和Δ*G* ，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。

**3.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）非理想溶液

（9）分配定律—溶质在两互不相溶液相中的分配

**要求：**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。

**4.相平衡**

（1）多相体系平衡的一般条件

（2）相律

（3）单组分体系的相图及其应用

（4）二组分体系的相图及其应用

**要求：**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。

**5.化学平衡**

（1）化学反应的平衡条件和化学反应的亲和势

（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）温度、压力及惰性气体对化学平衡的影响

（8）同时平衡

（9）反应的耦合

**要求：**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Δ*G*的意义，会用Δ*G*估计反应发生的可能性。熟悉*K* 、*Kp* 、*Kx* 和*Kc*

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。

**6. 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

**要求：**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。

**7.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

**要求：**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*0 与反应平衡常数 Kθa 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Δ *r Hm* 、Δ *r Sm* 、Δ *r Gm* 等。了解电动势产 生的机理及电动势测定法的一些应用。

**8. 电解与电极极化**

（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

**要求：**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。

**9.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）溶液中进行的反应

（11）光化学反应

（12）催化反应动力学

**要求：**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 Ea、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*Ec* 、*Eb* 、*E*0 、 Δ*H*、

Δ*S*与*Ea* 和指前因子 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。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。

**10.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

**要求：**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。

**11.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

**要求：**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、考试形式

本考试为闭卷考试，满分为 150 分，考试时间为 180 分钟。 四、题型

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、作图与析图题等。

五、主要参考教材

1.《物理化学》，傅献彩等主编，高等教育出版社，2022 年 8 月版；

2.《精编物理化学讲义》，湖南大学物理化学学科主编，高等教育出 版社，2016 年 5 月版；

3.《物理化学》，天津大学物理化学教研室主编，高等教育出版社， 2022 年 5 月版。