

◆ 高等院校导学助考丛书

物理化学

学习指导和考研指导

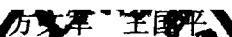
雷群芳 方文军 王国平 编著

浙江大学出版社

高等院校导学助考丛书

物理化学

学习指导和考研指导

雷群芳  编著

浙江大学出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

物理化学学习指导和考研指导/雷群芳, 方文军, 王国平编著. —杭州: 浙江大学出版社, 2003.11
ISBN 7-308-03479-8

I. 物… II. ①雷… ②方… ③王… III. 物理化
学—研究生—入学考试—自学参考资料 IV. 064

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 091272 号

责任编辑: 杜希武

封面设计: 姚燕鸣

出版发行: 浙江大学出版社

(杭州浙大路 38 号 邮政编码: 310027)

(Email: zupress@mail.hz.zj.cn)

(网址: <http://www.zjupress.com>)

排 版: 浙江大学电脑排版中心

印 刷: 浙江大学印刷厂

印 张: 17.75

开 本: 787mm × 1092mm

字 数: 430 千

版 印 次: 2003 年 11 月第 1 版 2003 年 11 月第 1 次印刷

印 数: 0001-3000

书 号: ISBN 7-308-03479-8/O · 298

定 价: 25.00 元

内 容 简 介

本书是近几年来作者在化工、材料、制药、生物工程等工科专业物理化学教学和工科学生考研辅导等教学实践基础上编写的，主要针对物理化学的重点和难点，交流学习物理化学的体会，注重从总体上把握物理化学原理，贴近同学，帮助他们理清思路，介绍学习和解题方法，强调实用性，而不注重面面俱到。本书可以作为物理化学学习与复习的参考书，同时适用于报考工科硕士研究生的同学的考前复习。

本书主要包括三部分：第一部分从总体上介绍物理化学学习、复习与备考的方法。第二部分是主要内容，共 10 章。重点介绍物理化学重要知识点及相互联系，精选一些练习题，并给出详细解答，目的是尽量帮助同学理解基本概念，掌握基本理论，能够解决基本物理化学问题。第三部分列出部分高校物理化学（主要针对工科本科生）硕士研究生入学试题与部分解答。

符号说明

英文字母：		
<i>A</i>	亥姆霍兹函数, 化学亲和势, 指前因子	<i>M</i> 摩尔质量, 系统点质量
<i>A_s</i>	界面面积	<i>N</i> 粒子数
<i>a</i>	活度, 范德华常数, 边长	<i>P</i> 概率, 相数
<i>a_s</i>	比表面积	<i>p</i> 压力
<i>B</i> 、 <i>B'</i>	第二维里系数	<i>Q</i> 热量, 电量
<i>b</i>	质量摩尔浓度, 范德华常数, 吸附平衡常数, 边长	<i>q</i> 粒子配分函数
<i>C</i>	热容, 组分数, 分子浓度, 第三维里系数	<i>R</i> 摩尔气体常数, 电阻, 独立的平衡反应数
<i>C'</i>	第三维里系数	<i>R'</i> 独立的限制条件数
<i>c</i>	体积摩尔浓度, 边长	<i>r</i> 半径
<i>D</i> , <i>D'</i>	第四维里系数	<i>S</i> 熵, 物种数
<i>d</i>	直径	<i>T</i> 热力学温度
<i>E</i>	电池电动势, 电极电势	<i>T_B</i> 波义尔温度
<i>E_a</i>	活化能	<i>t</i> 半衰期
<i>e</i>	电子电荷	<i>t</i> 摄氏温度, 时间, 迁移数
<i>F</i>	自由度数, 法拉第常数	<i>U</i> 热力学能(内能)
<i>f</i>	逸度	<i>u</i> 离子电迁移率
<i>G</i>	吉布斯函数, 电导	<i>V</i> 体积
<i>g</i>	简并度(统计权重), 重力加速度	<i>v</i> 振动量子数, 反应速率, 迁移速率
<i>H</i>	焓	<i>W</i> 功, 体积功, 分布的微态数
<i>h</i>	普朗克常数, 高度	<i>W'</i> 非体积功
<i>I</i>	离子强度, 转动惯量	<i>w</i> 质量分数
<i>I_a</i>	入射光强度	<i>X</i> 任意广度量
<i>J</i>	转动量子数, 分压商	<i>x</i> 物质的量分数(摩尔分数), 转化率, 量子数
<i>K</i>	平衡常数, 电导池常数, 分配系数	<i>y</i> 物质的量分数(气相), 量子数
<i>K_f</i>	凝固点降低常数	<i>Z</i> 压缩因子, 碰撞数
<i>K_b</i>	沸点升高常数	<i>z</i> 离子价数, 电荷数, 量子数
<i>k</i>	玻尔兹曼常数, 反应速率常数, 亨利常数, 吸附速率常数	希腊字母:
<i>L</i>	阿佛加德罗常数	α 相, 反应级数, 解离度, 转化率, 膨胀系数
<i>l</i>	长度, 距离, 角量子数, 液体	

β	相, 反应级数	b	沸腾
Γ	表面过剩, 吸附量	c	燃烧, 临界点, 体积摩尔浓度
γ	热容比 (绝热指数), 活度因子	D	分布
ϵ	能量, 介电常数	d	分解, 解吸
ζ	动电势	e	电子
η	超电势	eq	平衡
Θ	特征温度	f	生成, 逸度
θ	覆盖率, 接触角	fus	熔化
κ	电导率, 压缩率	g	气态
Λ_m	摩尔电导率	i	$i=1, 2, 3, \dots$
μ	化学势, 折合质量	j	$j=1, 2, 3, \dots$
μ_{JT}	Joule-Thomson 系数	k	$k=1, 2, 3, \dots$
ν	化学计量数, 频率	l	液态
ξ	反应进度	m	摩尔, 质量
Π	渗透压	mix	混合
π	相	n	核, 物质的量
ρ	密度 (体积质量), 电阻率	p	恒压, 压力
σ	表面张力, 分子对称数	r	半径, 对比, 可逆, 反应, 转动
φ	逸度因子, 铺展系数, 量子效率	s	固态
Ω	系统总微态数	sub	升华
		T	恒温
上标:		t	平动
$*$	纯物质	trs	晶型转化
\circ	标准态	V	恒容
\neq	活化态, 过渡态	v	振动
∞	无限稀释状态	vap	气化 (蒸发)
		x	物质的量分数 (液相)
		y	物质的量分数 (气相)
		+	正离子
下标:		-	负离子
A	物质 A, 溶剂	\pm	平均离子
a	绝热, 活度	0	零点
abs	吸附	1	状态 1, 始态
aq	水溶液	2	状态 2, 终态
B	物质 B, 偏摩尔, 溶质		

前　言

物理化学是化学、化工、高分子、制药、生物工程、材料、环境、食品等相关理工科专业的一门基础理论课程，也是报考硕士研究生的重要专业基础课程之一。

由于物理化学概念性、理论性、系统性和逻辑性很强，涉及的公式多，应用条件严格，又显得比较抽象，学生在学习过程中普遍感到困难较大。随着科学技术迅速发展，学科交叉渗透日益突出，学生需要学习的知识很多，物理化学等基础课的课时不断紧缩，学生的学习压力更大。因此，一方面，教师在教学中要贯彻少而精的原则，突出重点和难点，加强学习方法的指导；另一方面，学生要加强培养自学能力，注重学习方法和学习效率。

本书是近几年来作者在化工、材料、制药、生物工程等工科专业物理化学教学和工科学生考研辅导等教学实践基础上编写的，主要针对物理化学的重点和难点，交流学习物理化学的体会，注重从总体上把握物理化学原理，贴近同学，帮助他们理清思路，介绍学习和解题方法，强调实用性，而不注重面面俱到。本书可以作为物理化学学习与复习的参考书，同时适用于报考工科硕士研究生的同学的考前复习。

本书主要包括三部分：第一部分从总体上介绍物理化学学习、复习与备考的方法。第二部分是主要内容，共 10 章。重点介绍物理化学重要知识点及相互联系，精选一些练习题，并给出详细解答，目的是尽量帮助同学理解基本概念，掌握基本理论，能够解决基本物理化学问题。第三部分列出部分高校物理化学（主要针对工科本科生）硕士研究生入学试题与部分解答。

本书由雷群芳主编，参加编写工作的有：雷群芳（第二、三部分）、方文军（第一、二部分）和王国平（第三部分）。书中错误、疏漏恳请读者及专家批评指正！

编者
于浙江大学求是园
2003 年 7 月

目 录

第一部分 物理化学学习、复习与备考的方法/1

第二部分 重要知识点提要与习题解析/13

- 第 1 章 物质的 pVT 关系/15
- 第 2 章 热力学基本定律/25
- 第 3 章 多组分系统热力学/49
- 第 4 章 化学平衡/68
- 第 5 章 相平衡/89
- 第 6 章 电化学/103
- 第 7 章 统计热力学初步/129
- 第 8 章 界面现象/144
- 第 9 章 化学动力学/158
- 第 10 章 胶体化学/182

第三部分 物理化学考研试题选及部分解答/189

1. 浙江大学 2003 年攻读硕士学位研究生入学考试试题：物理化学（乙）/191
2. 浙江大学 2002 年攻读硕士学位研究生入学考试试题：物理化学（乙）/193
3. 浙江大学 2001 年攻读硕士学位研究生入学考试试题：物理化学（乙）/195
4. 浙江大学 2000 年攻读硕士学位研究生入学考试试题：物理化学（乙）/197
5. 浙江大学 1999 年攻读硕士学位研究生入学考试试题：物理化学（乙）/198
6. 浙江大学 1998 年攻读硕士学位研究生入学考试试题：物理化学（乙）/199
7. 浙江大学 1997 年攻读硕士学位研究生入学考试试题：物理化学（乙）/200
8. 浙江大学 1996 年攻读硕士学位研究生入学考试试题：物理化学（乙）/201
9. 浙江大学 1995 年攻读硕士学位研究生入学考试试题：物理化学（乙）/204
10. 浙江大学 1994 年攻读硕士学位研究生入学考试试题：物理化学（乙）/206
11. 浙江大学 1993 年攻读硕士学位研究生入学考试试题：物理化学（乙）/209
12. 浙江大学 1992 年攻读硕士学位研究生入学考试试题：物理化学（乙）/212
13. 清华大学 1998 年研究生入学考试：物理化学试题/214
14. 北京化工大学 2002 年攻读硕士学位研究生入学考试物理化学试题/216
15. 北京化工大学 2001 年攻读硕士学位研究生入学考试物理化学试题/220

16. 天津大学 2000 年招收硕士生入学试题/223
17. 哈尔滨工业大学 2000 年研究生考试试题/226
18. 南京化工大学 2000 年硕士研究生入学考试试卷/228
19. 四川大学 2002 年攻读硕士学位研究生入学考试试题/231
20. 四川大学 2001 年攻读硕士学位研究生入学考试试题/233
21. 2001 年攻读硕士学位研究生入学考试：北京市联合命题物理化学试题/234
22. 大连理工大学 2002 年硕士生入学考试：物理化学及物理化学实验试题/236
23. 华南理工大学 2002 年攻读硕士学位研究生入学考试试卷/241
24. 华南理工大学 2001 年攻读硕士学位研究生入学考试试卷/243
25. 中国科学院—中国科学技术大学 2002 年招收攻读硕士学位研究生入学考试试题/245
26. 中国科学院大连化学物理研究所 2001 年硕士生入学考试试题/248

部分试卷参考解答/253

参考文献/273

第一部分

物理化学学习、复习与备考的方法

一、关于物理化学教学大纲

物理化学教学大纲是物理化学教学的基本要求和规范，同学们可以参阅大纲，结合各高校的具体要求及其历年考研试卷，分析物理化学的重点、难点和热点，合理分配时间与精力。

(一) 工科物理化学教学大纲

《高等工业学校物理化学课程教学基本要求》(原国家教委颁布试行)的基本内容如下：

1. 课程的性质和作用

物理化学主要研究化学变化和相变化的平衡规律和变化速率规律，是化工、冶

金等专业及轻工、机械等部分专业的一门必修基础课，它包括理论教学及实验教学。根据不同类型专业的需要，理论教学的时数分别为：化工、冶金、轻工专业为 80~120 学时，机械等其他专业为 50~80 学时；实验教学的时数一般为 10~50 学时。

物理化学理论研究方法有热力学方法、量子力学方法和统计力学方法。对工科学生来说，热力学方法是主要的、基本的，后两种方法的重要性正在日益增加。理论教学时数多的专业，要求初步了解统计力学方法和量子力学方法。

通过本门课程的学习，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。这种训练和培养应贯穿在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，并结合具体条件用理论解决实际问题的方法。

物理化学实验的基本任务有以下三个方面：

- (1) 通过实验加深学生对物理化学原理的认识，培养学生理论联系实际的能力。
- (2) 使学生学会常用的物理化学实验方法和测试技术，提高学生的实验操作技能和独立工作能力。
- (3) 培养学生查阅手册、处理实验数据和撰写实验报告的能力，使学生受到初步的实验研究方法的训练。

2. 理论教学的基本要求

按化学热力学、量子力学初步、统计热力学初步、化学动力学、电化学、界面现象和胶体化学七个部分列出基本要求。基本要求按深入程度分“了解”、“理解”(或“明了”)和“掌握”(或“会用”)三个层次。对于理论教学时数少于 80 学时的专业，▲号标明的内容不属于基本要求。多学时专业可以加选有*号的量子力学初步。

(I) 化学热力学

a. 热力学基础

理解热力学基本概念：平衡状态，状态函数，可逆过程，热力学标准态。理解热力学第一、第二、第三定律的叙述及数学表达式。明了热力学能、焓、熵、Helmholtz 函数和 Gibbs 函数等热力学函数等概念。掌握在物质的 p 、 V 、 T 变化以及相变化和化学变化过程中计算热、功和各种状态函数变化值的原理和方法。在将热力学一般关系式应用于特定系统的时候，会应用状态方程(主要是理想气体状态方程，其次是 van der Waal 方程)和物性数据(热容、相变热、蒸气压等)。掌握熵增原理和各种平衡判据。明了热力学公式的适用条件。理解热力学基本方程、Maxwell 关系式。▲了解用热力学基本方程和 Maxwell 关系式推导重要热力学公式的演绎方法。

b. 相平衡

理解偏摩尔量和化学势的概念。会从相平衡条件推导 Clapeyron 和 Clausius-Clapeyron 方程，并能应用这些方程于有关的计算。掌握 Raoult 定律和 Henry 定律以及它们的应用。理解理想系统(理想混合物及理想稀溶液)中各组分化学势的表达式。理解逸度和活度的概念。▲了解逸度和活度的标准态和对组分活度因子的简单计算和意义。掌握单组分系统和二组分系统典型相图的特点和应用。能用杠杆规则进行计算。能用相律分析相图。

c. 化学平衡

明了标准平衡常数的定义。了解等温方程的推导。掌握用等温方程判断化学反应的方向和限度的方法。会用热力学数据计算标准平衡常数。了解等压方程的推导。理解温度对标准平衡常数的影响。会用等压方程计算不同温度下的标准平衡常数。了解压力和惰性气体对化学反应平衡组成的影响。▲了解同时平衡。

*(II) 量子力学初步

理解量子力学的基本假设和 Schrödinger 方程的意义。了解用 Schrödinger 方程求解势箱中粒子的运动状态和能级。了解刚性转子和简谐振子的能级公式。理解分子轨道理论和价键理论的基本概念。了解分子光谱谱线的基本特征和应用。

▲(III) 统计热力学初步

了解独立子系统的微观状态，能量分布和宏观状态的关系。明了统计热力学的基本假设。理解 Boltzmann 能量分布及其适用条件。理解配分函数的定义、物理意义和析因子性质。掌握双原子分子平动、转动和振动配分函数的计算。理解独立子系统的能量、熵与配分函数的关系。

(IV) 化学动力学

明了化学反应速率、反应速率系数及反应级数的概念。▲掌握通过实验建立速率方程的方法。掌握一级和二级反应的速率方程及其应用。理解对行反应、连串反应和平行反应的动力学特征。理解基元反应及反应分子数的概念。▲掌握由反应机理建立速率方程的近似方法（稳定态近似法、平衡态近似法）。了解链反应机理的特点及支链反应与爆炸的关系。▲了解多相反应的步骤。▲了解催化作用、光化学反应、溶液中反应的特征。▲了解分子动态学。掌握 Arrhenius 方程及其应用。明了活化能及指前因子的定义和物理意义。了解简单碰撞理论的基本思想和结果。▲理解经典过渡状态理论的基本思想、基本公式及有关概念。

(V) 电化学

了解电解质溶液的导电机理。理解离子迁移数。理解表征电解质溶液导电能力的物理量（电导率、摩尔电导率）。理解电解质活度和平均离子活度因子的概念。▲了解离子氛的概念和 Debye—Hückel 极限公式。理解原电池电动势与热力学函数的关系。掌握 Nernst 方程及其计算。掌握各种类型电极的特征和电动势测定的主要应用。▲理解产生电极极化的原因和超电势的概念。

(VI) 界面现象

理解表面张力和表面 Gibbs 函数的概念。▲了解表面相的 Gibbs 模型。理解弯曲界面的附加压力概念和 Laplace 公式。理解 Kelvin 公式及其应用。了解铺展和铺展系数。了解润湿、接触角和 Young 方程。了解溶液界面的吸附及表面活性物质的作用。理解 Gibbs 吸附等温式。了解物理吸附与化学吸附的含义和区别。掌握 Langmuir 单分子层吸附模型和吸附等温式。

▲ (VII) 胶体化学

了解胶体的制备方法。了解胶体的若干重要性质(Tyndall 效应、Brown 运动、沉降平衡、电泳和电渗)。明了胶团的结构和扩散双电层概念。了解憎液溶胶的 DLVO 理论。理解电解质对溶胶和高分子溶液稳定性的作用。了解乳状液的类型及稳定和破坏的方法。

3. 实验教学的基本要求

物理化学实验的特点是利用物理方法研究化学系统变化规律。实验中常用多种物理测量仪器，因此在物理化学实验教学中，应注意基本测量技术的训练及初步培养学生选择和配套仪器进行实验研究工作的能力。

为了使学生获得有关实验技术的系统知识，可以开设实验技术讲座。对于 50 学时的实验课，可完成 8~12 个实验和用少量学时进行实验技术讲座。30 学时的实验课，可完成 6~8 个实验。10 个学时左右的实验性教学环节可通过参观、示教或操作使学生对物理化学中某些现象或实验方法有一定的感性认识。

物理化学实验包含下列内容：

(I) 热力学部分

量热、相平衡和化学平衡实验是这部分的基本内容。还可以选择稀溶液的依数性、溶液中组分的活度因子或分析等方面的实验。

(II) 电化学部分

用电位差计测量电池的电动势是这部分的基本内容。还可以选择电解质溶液电导或离子迁移数的测定。

(III) 化学动力学部分

测定反应速率常数、反应级数及活化能是这部分实验的基本内容。可选用测试技术较简单的反应，也可以选用多相催化反应或快速反应实验。

(IV) 界面现象与胶体部分

粘度和表面张力的测定是该部分的基本内容。还可以选择电泳、沉降分析和固体比表面测定实验。

(V) 结构化学部分

根据学校设备条件选择相应实验。

通过各个部分的实验教学及实验技术讲座对以下物理化学实验中常用的基本测量技术与控制技术应加以掌握或有所了解：

- a. 温度的测量与控制。水银温度计和热电偶温度计的使用和校正。Beckman 温度计和热敏电阻温度计的使用。恒温浴的装配和使用。
- b. 气压计的使用和校正。U 型汞压计的使用与校正。
- c. 流量的测量与控制。实验室常用气体流量计及气体流量的控制。
- d. 电学测量。电位差计的原理及正确使用。标准电池、检流计、参比电极的使用。自动平衡记录仪、电极、电导仪的作用。
- e. 光学测量。Abbe 折射仪的原理及使用。

为了更好地达到上述实验教学基本要求，在实验教学中应创造条件，尽可能多让学生自己动手完成实验。

学生要忠实地作好原始记录，养成在实验中细心观察、善于对实验现象进行分析的良好习惯。

要求能够选用适当的方法处理实验数据(列表法、作图法、解析法等)和进行误差分析。

实验室应逐步使用微机，让学生自编程序处理实验数据。

为了使学生获得初步的物理化学实验研究方法的训练，利用原有实验设备进行研究性或综合性实验是有益的。在这种实验中选定实验课题后，从查阅文献资料入手，拟定实验方案，让学生自己组装仪器，独立完成实验，最后按科技论文格式撰写实验报告。

实验教学时数为 50 学时的，可创造条件单独设课，学生的实验成绩单独考核评分。

（二）浙江大学《物理化学》（乙）课程简介和教学大纲

1. 课程简介

课程名称：《物理化学》（乙），Physical Chemistry (B)

周学时：3 / 2,

学分：3 / 2

开课学院：理学院

开课对象：化工、材料、生物工程、制药类专业

预修课程：《高等数学》、《普通物理》及化学基础课

课程内容简介：本课程主要从以下几个方面介绍物理化学。介绍研究平衡规律和速率规律的宏观层次理论方法，从微观到宏观层次的研究方法和多相系统的研究方法等。包括物质的 pVT 关系、热力学三大定律和基本方程，多组分系统热力学、相平衡、化学平衡；化学动力学、特殊反应动力学、电化学、统计热力学、表面现象和胶体等。

推荐教材：天津大学物理化学教研室编，王正烈，周亚平，《物理化学》（第四版）（上、下），北京：高等教育出版社，2001 年。

2. 教学大纲

（1）教学目的和教学要求

教学目的：通过本课程的学习使学生建立一个系统、完整的物理化学基本理论和基本方法的框架，掌握热力学、动力学、电化学、统计热力学中的普遍规律和实验方法；在强化基础的同时，逐步培养学生的思维能力和创造能力。

教学要求：本课程重点在于化学基础理论、基本知识的教学，在阐述基本原理时应着重讲清整个问题的思路、介绍问题的提出背景和形成理论的思维方法，使学生学到有关知识的同时能学到探索问题的思路和方法，培养解决问题的能力；在基础层次上选择有代表性的科学研究成果和工程实际，着眼于前沿所涉及的新思想和新方法。

（2）教学内容和课时分配

I. 绪论

主要内容：气体的 pVT 性质。

学时： 6

建议课后练习题： 4

II. 热力学第一定律

主要内容：基本概念，定律表述，热，热力学能，焓，热容，可逆体积功计算，节流膨胀，反应热。

学时： 9

建议课后练习题: 6

III. 热力学第二定律

主要内容: 卡诺循环, 过程可能性判据, 热力学第二定律, 熵及熵变计算, 第三定律, 吉布斯自由能与亥姆霍兹自由能及其改变量计算, 热力学基本方程及麦克斯韦关系式, 特性函数; 克劳修斯-克拉佩龙方程。

学时: 9

建议课后练习题: 6

IV. 多组分系统热力学

主要内容: 拉乌尔定律, 偏摩尔量, 化学势, 理想稀溶液, 稀溶液的依数性, 逸度及逸度因子, 活度及活度因子, 标准态。

学时: 10

建议课后练习题: 6

V. 化学平衡

主要内容: 标准平衡常数, 化学反应等温方程, 化学平衡及其平衡常数的计算方法, 化学反应平衡移动原理。

学时: 6

建议课后练习题: 4

VI. 相平衡

主要内容: 相律, 单组分系统相图, 二组分系统相图, 超临界状态, 三组分系统。

学时: 8

建议课后练习题: 6

VII. 电化学

主要内容: 1) 电解质溶液, 电导, 电迁移; 2) 原电池热力学: 电极电势, 能斯特方程, 可逆电池电动势及其应用, 原电池设计; 3) 电解和极化

学时: 9

建议课后练习题: 6

VIII. 统计热力学初步

主要内容: 1) 基本概念: 统计分布, 统计平均, 玻尔兹曼统计分布定律; 2) 熵的本质及玻尔兹曼公式; 3) 配分函数及其热力学函数的统计计算; 4) 统计热力学应用——平衡常数计算等。

学时: 8

建议课后练习题: 4

IX. 表面现象(界面现象)及胶体化学

主要内容: 1) 表面自由能(表面张力), 表面热力学, 溶液与固体表面上的吸附作用, 吸附等温式, 表面活性剂; 2) 溶液的性质及其稳定性; 3) 高分子溶液。

学时: 6

建议课后练习题: 6

X. 化学动力学基础

主要内容：1) 基本概念：化学反应速率，速率方程；2) 简单级数反应动力学规律，反应级数测定，速率常数计算；3) 复杂反应动力学；4) 基元反应速率理论。

学时：9

建议课后练习题：6

(3) 考试要求

期末总成绩分为期末考试成绩、期中考试成绩及平时成绩三个部分，所占比例由任课教师确定。期末考试实行统一命题，命题范围以教材为主，主要针对基本概念、基本原理及公式的综合运用和灵活掌握并用其解决实际问题等；考题应侧重考察学生的实际能力和综合素质，尽量减少复杂公式的记背，题目难度适中，学生成绩应呈正态分布。课后答疑随机进行，期中考试自行安排；期末考试按教学计划进行，考前答疑安排 1~2 天，考试结束后 3 天内上交成绩和试卷。

(4) 推荐教材及参考书

教材：天津大学物理化学教研室编，王正烈，周亚平，《物理化学》（第四版）（上、下），北京：高等教育出版社，2001 年。

主要参考书：

- ①胡英主编，《物理化学》（第四版）（上，中，下），北京：高等教育出版社，1999 年。
- ②宋世谋，庄公惠，王正烈，《物理化学》（第三版）（上，下），北京：高等教育出版社，1993 年。
- ③傅献彩，沈文霞，姚天扬，《物理化学》（第四版）（上，下），北京：高等教育出版社，1990 年。
- ④傅玉普主编，《多媒体物理化学》（上，下），大连：大连理工大学出版社，1998 年。

二、关于物理化学学习和备考的几点建议

(一) 注重建立物理化学的知识框架

物理化学内容量大面广，与其它课程联系甚多。如果对物理化学的整体知识体系没有清晰的认识，总会感觉知识点、概念、公式太多，即使做了很多习题，也不容易理清思路、把握重点。物理化学整体知识好比一片森林，每个知识点好比森林中的树木，如果只在森林里看到茫茫无边的树木，总有走不出境的感觉，久而久之，会失去学习的兴趣和动力。如果能够跳出森林，先在高处看看森林有多大，每一片侧重于什么，界限如何，做到事先心中有数，那么再走进森林，心里就有底了，可以有计划、一步一个脚印地走，一定能够进得去，出得来。因此，我们认为，学习或复习物理化学时，首先应该构筑起物理化学的知识框架，在总体上对物理化学的内容、各部分的联系、解决问题的方法、思路等有比较明确的认识。这种方法具有登高望远的效果，也可以说“磨刀不误砍柴功”。

胡英院士主编的《物理化学》把物理化学的框架用两个方面、三个层次、两个部分、三种方法来概括。对于物理化学所研究的平衡和速率两个方面，每个方面都有三个层次，即宏观的层次、从微观到宏观的层次和微观的层次。每一个层次又分为普遍规律和物质特性两个部分，彼此不能互相取代。普遍规律就是热力学、动力学的理论，也就是大家认为要记忆的那些“公式”。物质特性主要指题目中提供的那些物性常数或要从附表中查取的数据。物质特性可以用实验方法、半经验方法和理论方法获得。

纵观物理化学各部分，主要有：

两个方面：平衡规律——→ 化学热力学

速率规律——→ 化学动力学

三个层次： $\left\{ \begin{array}{l} \text{宏观层次: } pVT \text{ 关系、化学热力学、宏观动力学等} \\ \text{微观} \longrightarrow \text{宏观层次: } \text{统计热力学} \\ \text{微观层次: } \text{量子力学} \end{array} \right.$

大家在复习过程中要注意梳理、总结，这样物理化学基本知识的骨架和脉络就比较清晰了。

(二) 注重确立认识物理化学知识的思路

在学习物理化学知识时，要充分体会从理想到非理想，从纯物质到混合物，从体相到表相，从静态到动态，从宏观到微观的不断深入的过程，在比较简单的内容或简化的模型基础上，引入合适的修正，就可以推向较复杂的过程或系统，这是认识和实践的规律，也是解决问题的思路与方法。物理化学的整体内容以及各个章节都是按这样一种思路进行安排的。

比如，在介绍气体时，先讲理想气体，再讲真实气体；先讲纯气体，再讲气体混合物。在对理想气体微观模型的分子无大小、分子间无作用力的两个基本假设基础上，进行分子有大小、分子间有作用力的两项修正，分别在原来的体积 V 中扣掉一个 b ，在压力 p 项加上一个内压项 a/V_m^2 ，van der Waal 方程便应运而生。介绍气体在固体上的吸附时，在单分子层吸附等 4 条假设基础上导出 Langmuir 吸附方程，对单分子层吸附进行修正，得到适用于多层吸附的著名的 BET 方程。为了描述气体和溶液偏离理想的程度，引入逸度、活度概念代替压力和浓度，便保持了与理想模型相似的热力学表达式。

再如，热力学第一定律 $\Delta U = Q + W$ ，引入热力学能（内能） U 概念，派生出 H 等；热力学第二定律引入熵 S 概念， $\Delta S = Q/T$ ，派生出 A ， G 等；热力学第三定律 $S_m^*(\text{完美晶体}, 0K) = 0$ ，给予计算熵 S 的参考零点。热力学函数关系和热力学计算中， U 和 S 是核心，但 H ， A ， G 更常用。如同数学中一样，公理、定理很重要，但定理的推论往往更实用。

热力学计算主要是在热力学三大定律基础上进行不同变化过程中的 $\Delta U, \Delta H, \Delta S, \Delta A, \Delta G$ 以及 Q, W 的计算。结合热力学第一定律和热力学第二定律得到关于 U, H, A, G 的一组热力学基本公式，在考虑组成变化时需要加上化学势一项，在用于高度分散系统又需要加上表面张力一项，从而使热力学基本原理得到有目的的应用。

还如，化学平衡所介绍的等温方程 $\Delta G_m = \Delta G_m^\theta + RT \ln J$ ，在用于可逆原电池时，化学能转化为电能，电池做非体积功，结合 G 的物理意义，有 $\Delta G = -zFE$ ，故很容易得到非常有用的能斯特方程 $E = E^\theta + (RT/zF) \ln J$ 。

只要善于总结和理解，就非常有利于对知识的理解和记忆，使知识体系不断充实，逐步丰满。当然，每个人都有自己的学习方法和理解课程知识的思路，应该有意识地去深入和完善。

(三) 注重物理化学知识点的链接和归纳

物理化学不同章节中，有不少知识点是从不同角度说明同一个问题的，也有用同一概念解决不同问题的，有的公式在形式上是非常类似的。大家在有比较清晰的思路和知识框架基础上，注意物理化学各个部分的主要目的、内容和方法，根据自己的实际情况可以进行知识重整，把原本分散在教材各个章节中的内容合并起来学习、复习。及时进行归类总结，聚类理解，注重联系对比，有利于记忆，避免知识的支离破碎。举例子如下：