

北京化工大学硕士研究生入学考试  
《物理化学》考试大纲  
(Physical Chemistry)

**一、课程名称、对象**

名称：物理化学(包括实验)

对象：化学、化工、材料类专业硕士研究生入学考试用

**二、理论部分**

**第一章 气 体**

1.理想气体

分压定律、分体积定律。

2.真实气体

真实气体与理想气体的偏差、范德华方程.真实气体的液化( $\text{CO}_2$ 的  $p$ - $V$  图)、临界现象、临界参数。

3.对应状态原理及压缩因子图

对比参数、对应状态原理。

用压缩因子图进行普遍化计算。

**第二章 热力学第一定律**

1、基本概念及术语

系统、环境、性质、状态、状态函数、平衡态、过程、途径。

2.热力学第一定律

功、热、热力学能(内能)，热力学第一定律。

恒容热、恒压热、熔。

3.热容

平均热容、真热容。定压摩尔热容、定容摩尔热容。

$C_{p,m}$  与  $C_{v,m}$  的关系。

4.相变焓

\*5.溶解焓与稀释焓

6.标准摩尔反应焓

反应进度，标准态，标准摩尔反应焓，标准摩尔生成焓及标准摩尔燃烧焓.标准摩尔反应焓与温度的关系。

7.可逆过程体积功的计算

可逆过程.恒温可逆过程与绝热可逆过程功的计算。

8.热力学第一定律对实际气体的应用

实际气体的热性能与焓

焦耳--汤姆生效应、节流系数。

**第三章 热力学第二定律**

1.热力学第二定律

自发过程的共同特征，热力学第二定律的文字表述。

卡诺循环及卡诺定理，热力学第二定律的数学表达式，熵增原理及'熵判据。

2.熵变计算

简单  $p$ 、 $V$ 、 $T$  变化过程的熵变，热源的熵变。

可逆相变与不可逆相变，相变过程的熵变。

### 3.热力学第三定律

热力学第三定律，规定熵。化学反应熵变的计算。

4.亥姆霍兹函数与吉布斯函数的定义，恒温恒容过程与恒温恒压过程方向的判据，亥姆霍兹函数与吉布斯函数变化的计算。

### 5.热力学基本方程和麦克斯韦关系式

热力学基本方程，麦克斯韦关系式。

证明热力学等式的一般方法。

### 6.热力学第二定律应用举例

--克拉佩龙方程和克劳修斯-克拉佩龙方程。

## 第四章 多组分系统热力学

### 1.拉乌尔定律与亨利定律

### 2.偏摩尔量与化学势

偏摩尔体积及其它偏摩尔量.吉布斯--杜亥姆方程。

化学势，理想气体化学势，真实气体的化学势。

### 3.理想液态混合物

理想液态混合物中任一组分的化学势，理想液态混合物的混合性质。

### 4.理想稀溶液

溶剂、溶质的化学势。

分配定律。

稀溶液的依数性(蒸气压下降，凝固点降低，沸点升高，渗透压)。

### 5.逸度与逸度系数

逸度及逸度系数概念、计算及普遍化逸度系数图，路易斯--兰德尔逸度规则。

### 6.活度及活度系数

真实液态混合物，真实溶液中各组分的活度及活度系数，标准态。

## 第五章 化学平衡

### 1.化学反应的方向和限度

反应的吉布斯函数变化，化学反应平衡的条件.标准平衡常数的导出，化学反应等温方程式。

### 2.理想气体反应的平衡常数

标准平衡常数的性质， $K^\theta$ 、 $K_p$ 、 $K_c^\theta$ 、 $K_y$ 、 $K_n$  的关系，平衡常数及平衡组成的计算。

### 3.有纯态凝聚相参加的理想气体反应

标准平衡常数的表示式，分解压力与分解温度。

4.标准摩尔反应吉布斯函数  $rG_m^\theta$ ， $rG_m^\theta = -RT \ln K^\theta$  标准摩尔生成吉布斯函数， $rG_m^\theta$  的计算。

### 5.温度对标准平衡常数的影响

吉布斯-亥姆霍兹方程，范特霍夫方程，不同温度下平衡常数的求算。

### 6.其它因素(浓度、压力、惰性组分)对平衡的影响

### 7.同时平衡

### 8.真实气体的化学平衡

### \*9.混合物及溶液中的化学平衡

## 第六章 相平衡

### 1 相律

相、组分数、自由度，相律的推导。

### 2.单组分系统相平衡

水的相图。

### 3.两组分液态完全互溶系统的气-液平衡

理想液态混合物的  $p$ - $X$  图、 $T$ - $X$  图，杠杆规则。

真实液态混合物的  $p$ - $X$  图、 $T$ - $X$  图，恒沸混合物，精馏原理。

### 4.两组分液态部分互溶系统气-液平衡

部分互溶系统的温度-溶解度图。

部分互溶系统的气-液平衡相图( $T$ - $X$  图)。

### 5.两组分液态完全不互溶系统的气-液平衡 $T$ - $X$ 图， $p$ - $T$ 图，水蒸汽蒸馏

### 6.两组分系统的液-固平衡

两组分固态不互溶凝聚系统相图(生成低共熔混合物的相图，水盐系统相图)。

生成化合物(稳定、不稳定)的凝聚系统相图。

两组分固态互溶(完全互溶、部分互溶)系统的相图。

热分析法、溶解度法，步冷曲线。

## 第七章 统计热力学初步

### 1、基本概念

统计系统分类、粒子的运动形式各种运动形式的能级公式。能级分布与状态分布。

### 2.分布的微态数及系统的总微态数

分布微态数的计算，系统的总微态数。

### 3.最可几分布与平衡分布

等几率定理，最可几分布。

波尔兹曼分布(拉格朗日待定乘数法)。

最可几分布与平衡分布的关系。

### 4 粒子配分函数的计算

配分函数的析因子性质，能量零点对配函数的影响。平动配分函数的计算，双原子分子转动，振动配分函数的计算。

### 5.配分函数与系统热力学性质的关系

系统的内能与配分函数的关系。

系统的  $C_{V,m}$  与配分函数的关系。

系统的熵与配分函数的关系.波尔兹曼熵定理。

摘取最大项法原理、熵的统计意义、熵与配分函数的关系.量热熵与统计熵的计算。系统的  $A$ 、 $G$ 、 $H$  与配分函数的关系.理想气体的标准摩尔吉布斯函数。

### 6 理想气体的化学平衡常数

理想气体的吉布斯函数，始函数及用吉布斯函数计算平衡常数。

化学反应系统的公共能量零点标度。

平衡常数的统计表达式。

## 第八章 电化学

### 1.电解质溶液导电机理及导电能力

电解质溶液的导电机理，法拉第定律。

离子的迁移现象、迁移数、迁移数的实验测定(希托夫法)。

电导、电导率、摩尔电导率，影响电导的因素。

离子独立运动定律。

电迁移率。

电导的实验测定及应用(计算弱电解质的电离度和电离常数、计算难溶盐的溶解度、电导滴定)。

### 2.电解质的平均活度和平均活度系数

### 3.德拜-休格尔极限公式

### 4.原电池的电动势

金属与溶液间电势差的产生，原电池的电动势。

### 5.可逆电极与可逆电池

电池的充电与放电，可逆电池的条件。第一、二类电极、氧化-还原电极。

### 6.原电池热力学

电池的电动势与电池反应的  $rG_m$ ， $rH_m$ ， $rS_m$  之间的关系。

能斯特方程

### 7.电极电势

标准氢电极、参比电极，电极电势及其计算。

电池电动势与电极电势的关系.电极反应的  $rG_m$ 。

### 8.浓差电池

电极浓差电池与电解质浓差电池。

液体接界电势的产生及计算。

盐桥的作用。

### 9.电池设计

将反应设计成电池的一般方法。

### 10.极化作用

分解电压、极化与超电势、极化曲线、析出电势。

电解时的电极反应。

## 第九章 表面现象

### 1.表面吉布斯函数与表面张力

### 2.润湿现象

接触角，杨氏方程，润湿与辅展。

3.弯曲液面的附加压力，饱和蒸汽压，Laplace 方程，开尔文方程和毛细现象

### 4.亚稳状态和新相的生成

过饱和蒸气、过热液体、过冷液体、过饱和溶液。

### 5.固体表面上的吸附作用

物理吸附与化学吸附

等温吸附，弗仑德利希经验式。

兰格缪尔单分子层吸附理论.及兰格缪尔吸附等温式

BET 吸附公式及固体表面积的测定。

### 6.液体表面吸附作用

吉布斯吸附公式，表面活性物质。

## 第十章 化学动力学基础

### 1. 化学反应的速率

反应速率的表示方法及实验测定。

### 2. 化学反应的速率方程（微分式）

基元反应，基元反应的速率方程--质量作用定律，反应分子数。

速率方程的一般形式.反应级数。

速率常数。

### 3. 速率方程的积分式

零级、一级、二级及 n 级反应的特点.半衰期。

### 4. 速率方程的确定

微分方法，积分法，半衰期法。

### 5. 温度对反应速率的影响

阿累尼乌斯公式，活化能。

### 6. 复杂反应

对行反应，平行反应、连串反应、链反应的反应机理及速率方程。

复杂反应速率的近似处理法。

### 7. 反应速度理论

碰撞理论，过渡状态理论。

## 第十一章 各类特殊反应的动力学

### \*1. 溶液中的反应

2. 光化学，光化反应的基本定律，量子效率，光化反应的机理与速率方程。

### 3. 催化反应

催化作用的通性:催化剂的作用、活性和选择性。

催化反应的一般机理。

\*均相催化反应:气-固相催化、酸碱催化、络合催化、酶化学。

气-固相催化反应:催化剂在固体表面上的吸附，气-固相催化反应的步骤，气-固相表面反应控制步骤催化反应动力学。

## 第十二章 胶体化学

### 1. 胶体及分散物系概述

分散物系的基本性质与分类。

### 2. 胶体的光学性质

丁达尔效应，雷利公式。

### 3. 胶体的动力性质

布朗运动，扩散，沉降与沉降平衡。

### 4. 胶体的电学性质

电泳、电渗现象

双电层结构，沉降电势，流动电势。

胶团结构。

### 5. 憎液溶胶的稳定和聚沉

胶粒带电的稳定作用，憎液溶胶的聚沉，聚沉值。

### 三．实验部分

#### 1．内容：

实验一：恒温槽的安装、调试及灵敏度的测定

实验二：液体饱和蒸汽压的测定

实验三：燃烧热的测定

实验四：氨基甲酸铵分解反应平衡常数的测定

实验五：二组分系统气液平衡相图

实验六：电导法测弱酸的电离平衡常数及难溶电解质的溶度积

实验七：乙酸乙酯皂化反应速率常数的测定

实验八：蔗糖转化反应速率常数的测定

实验九：电动势的测定

实验十：溶液的吸附作用和液体表面张力的测定

#### 2．要求：

掌握实验原理，实验装置，数据处理方法，实验测定的影响因素。

### 四．参考书

- 1.《物理化学》上、下册.天津大学物理化学教研室编.北京：高教出版社.2001 第四版
- 2.《物理化学》上、下册.付献彩主编.南京大学.北京：高教出版社.2001 第三版
- 3.《物理化学例题与习题》.北京化工大学编.北京：化学工业出版社.2001
- 4.《Physical Chemistry》Sixth Edition P.W.Atkins
- 5.《大学化学实验》柯以侃主编.北京：化学工业出版社.2001

**说明：**本考试大纲依据教育部工科化学课程指导基本要求，同时，根据我校具体要求制定。仅供复习参考。

北京化工大学，理学院，物理化学组

执笔人：张常群，张丽丹