

# 北京化工大学硕士研究生入学考试

## 《物理化学》(含实验) 考试大纲

### 一、课程名称、对象

名称：物理化学（包括物理化学实验）

对象：化学、材料等专业硕士研究生入学考试用

### 二、考试大纲内容

#### 1. 物质的 $pVT$ 性质

- (1)、理想气体：模型及状态方程，分压定律、分体积定律。
- (2)、真实气体：真实气体的液化、与理想气体的偏差及状态方程。
- (3)、对应状态原理及压缩因子图：临界现象、临界参数、对比参数、对应状态原理；压缩因子图及使用。

#### 2. 热力学第一定律

- (1)、基本概念：系统、环境、过程、途径、性质、状态、状态函数、平衡态。
- (2)、热力学第一定律：功、热、热力学能，热力学第一定律；恒容热、恒压热、焓。
- (3)、体积功计算：不同过程体积功的计算。
- (4)、热容：平均热容、定压摩尔热容 ( $C_{p,m}$ )、定容摩尔热容 ( $C_{v,m}$ )； $C_{p,m}$  与  $C_{v,m}$  的关系。
- (5)、热力学第一定律对理想气体的应用：焦耳实验，理想气体的热力学能、焓、热容差；理想气体的恒温、恒压、恒容与绝热过程。
- (6)、相变焓
- (7)、热力学第一定律对实际气体的应用：焦耳--汤姆生效应、节流系数；实际气体的热力学能与焓。
- (8)、热化学：等压、等容热效应，Hess 定律。
- (9)、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。

#### 3. 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  $pVT$  变化过程、可逆相变与不可逆相变过程的熵变。
- (3)、热力学第三定律：热力学第三定律，规定熵、标准熵，化学反应熵变的计算。
- (4)、亥姆霍兹函数与吉布斯函数：定义、恒温恒容过程与恒温恒压过程变化方向的判据，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：热力学基本方程与  $T-S$  图、麦克斯韦关系式；热力学证明的一般方法。
- (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。

#### 4. 多组分系统热力学

- (1)、偏摩尔量与化学势：偏摩尔量的概念、求法及吉布斯-杜亥姆方程，化学势的定义、判据及化学势与温度、压力的关系。
- (2)、理想：理想气体及其混合物的化学势。
- (3)、真实气体的化学势：真实气体及其混合物的化学势，逸度及逸度因子的概念、计算及普遍化逸度系数图，路易斯--兰德尔逸度规则。
- (4)、拉乌尔定律与亨利定律。
- (5)、理想液态混合物：理想液态混合物的化学势及混合性质。
- (6)、理想稀溶液：溶剂、溶质的化学势；分配定律。稀溶液的依数性。
- (7)、非理想液态混合物及溶液：真实液态混合物、溶液中各组分的化学势，活度及活度因子。

#### 5. 化学平衡

- (1)、化学反应的方向和限度：化学反应平衡的条件、标准平衡常数的导出及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、 $K^0$ 、 $K_p$ 、 $K_c^0$ 、 $K_y$ 、 $K_n$  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  $\Delta_r G_m^0$ ： $\Delta_r G_m^0$  与  $K^0$ ，标准摩尔生成吉布斯函数  $\Delta_f G_m^0$  及  $\Delta_r G_m^0$  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，平衡常数与温度的关系。
- (6)、其它因素(浓度、压力、惰性组分)对化学平衡的影响。
- (7)、同时平衡，反应耦合。

(8)、真实气体的化学平衡。

(9)、混合物及溶液中的化学平衡。

## 6. 相平衡

(1)、相律：相、相平衡、组分数、自由度数的概念，相律的推导。

(2)、相平衡的边界条件。

(3)、单组分系统相平衡：水及  $\text{CO}_2$  的相图。

(4)、两组分液态完全互溶系统的气-液平衡：理想液态混合物的  $p$ - $X$ 、 $T$ - $X$  图，杠杆规则。真实液态混合物的  $p$ - $X$ 、 $T$ - $X$  图，恒沸混合物及精馏原理。

(5)、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)。

(6)、两组分液态完全不互溶系统的气-液平衡  $T$ - $X$ 、 $p$ - $T$  图，水蒸汽蒸馏。

(7)、两组分系统的液-固平衡：两组分固态不溶凝聚系统相图（生成低共熔混合物及水盐系统相图）；生成化合物(稳定、不稳定)的凝聚系统相图。

(8)、两组分固态互溶(完全互溶、部分互溶)系统：相图的绘制（热分析法及溶解度法）；步冷曲线及相图分析。

## 7. 统计热力学初步

(1)、基本概念：统计系统分类、粒子的运动形式及能级公式。能级分布与状态分布。

(2)、微态数：分布微态数、系统的总微态数及计算。

(3)、最可几分布与平衡分布：等概率假设、最概然分布；波尔兹曼分布(拉格朗日待定乘数法)；最概然分布与平衡分布的关系。

(4)、粒子的配分函数：配分函数的定义及析因子性质，能量零点对配函数的影响。粒子的平动、双原子分子转动及振动配分函数的计算。

(5)、粒子配分函数与系统热力学性质的关系：理想气体的热力学性质及统计热力学模型；理想气体的状态方程式、热力学能、焓、热容等热力学性质的统计关系式。理想气体的统计熵及化学平衡常数的统计表达式。

## 8. 电化学

(1)、电解质溶液导电机理及离子的电迁移：电解质溶液的导电机理、法拉第定律，离子的迁移现象，迁移数及实验测定。

(2)、电解质溶液的电导：电迁移率、电导、电导率、摩尔电导率及影响电导的因素；离子独立运动定律，电导测定及应用。

- (3)、电解质的平均活度和平均活度系数；德拜-休格尔极限公式。
- (4)、原电池的电动势的产生及电动势的能斯特方程。
- (5)、可逆电池：电池的充、放电，可逆电池的条件。
- (6)、原电池热力学：电池的电动势与电池反应的  $\Delta_r G_m$ 、 $\Delta_r H_m$ 、 $\Delta_r S_m$  之间的关系。
- (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。
- (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。
- (9)、电池设计：原电池设计的一般方法。
- (10)、极化作用：分解电压、电极极化与超电势、极化曲线、析出电势；电解时的电极反应。

## 9. 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）：基元反应的概念及速率方程、反应分子数，反应级数、速率常数及速率方程的一般形式。
- (3)、速率方程的积分式：零级、一级、二级及  $n$  级反应的特点。
- (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：阿累尼乌斯公式及活化能。
- (6)、简单复杂反应：对行反应、平行反应、连串反应速率方程的建立及反应速率的近似处理。
- (7)、链反应：链反应机理及动力学方程；链反应与爆炸。
- (8)、反应速度理论：碰撞理论及过渡状态理论。
- (9)、溶液中的反应。
- (10)、光化学：光化反应的基本定律、量子效率；光化学反应的机理与速率方程。
- (11)、催化反应：催化作用的通性、催化剂的活性和选择性；催化反应的一般机理。均相催化反应；气-固相催化反应—固体表面上的吸附，气-固相催化反应的步骤及催化反应动力学。

## 10. 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、润湿与铺展、杨氏（Yong）方程。
- (3)、弯曲液面的附加压力、饱和蒸汽压、拉普拉斯（Laplace）方程、开尔文(Kelvin)方程

及毛细现象。

(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、兰格缪尔单分子层吸附理论及兰格缪尔吸附等温式、**BET** 吸附公式及固体比表面积的测定。

(6)、液体表面吸附作用：吉布斯吸附公式、表面活性物质、**LB** 膜。

## 11. 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)、溶胶的制备及纯化。

(3)、溶胶的光学性质：丁达尔效应、瑞利公式。

(4)、胶体的动力性质：布朗运动、扩散、沉降与沉降平衡。

(5)、胶体的电学性质：电泳、电渗现象；胶团结构、沉降电势、流动电势。

(6)、溶胶的稳定和聚沉：胶粒的稳定性，溶胶的聚沉及聚沉值。

(7)、乳状液及纳米粒子。

## 三、实验部分

### 1. 内容：

实验一：恒温技术及不同温度下液体粘度的测定

实验二：静态法测定纯液体的饱和蒸气压

实验三：燃烧热的测定

实验四：二组分系统气液平衡相图

实验五：原电池电动势的测定及其应用

实验六：氨基甲酸铵分解反应平衡常数的测定

实验七：蔗糖水解反应速率常数的测定

实验八：乙酸乙酯皂化反应速率常数的测定

### 2. 要求：

掌握实验原理、实验装置原理、实验数据处理方法、实验测定及实验结果的误差分析。

## 四、参考资料

[1] 刘俊吉等，《物理化学》上、下册，第六版，北京：高等教育出版社，2017 年。

[2] 傅献彩等，《物理化学》上、下册，第六版，北京：高等教育出版社，2022 年。

- [3] 张丽丹等,《物理化学简明教程》,第一版,北京:高等教育出版社,2011 年.
- [4] 北京化工大学编写组,《物理化学例题与习题》,第二版,北京:化学工业出版社,2006 年.
- [5] 柯以侃等,《大学化学实验》,第二版,北京:化学工业出版社,2010 年.
- [6] 《物理化学》上、下册课程讲授视频网址: <https://www.icourse163.org/course/BUCT-1002578002>  
《大学化学实验》课程讲授视频网址: <https://www.icourse163.org/course/BUCT-1003367011>