

## 2014 年硕士研究生入学考试大纲

考试科目名称：物理化学

考试时间：180 分钟，满分：150 分

### 一、考试要求：

《物理化学》是大学本科化学及化工专业的一门重要专业基础理论课。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。主要内容包括气体  $PVT$  关系、热力学第一定律、热力学第二定律、统计热力学初步、多组分系统热力学、化学平衡、相平衡、化学动力学、电化学、界面现象及胶体化学。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。在物理化学实验的相关内容中，要求掌握常用的物理化学实验方法和测试技术，包括物理量的测量（包括原理、计算式、测定步骤、数据处理及误差分析）和常用物理化学仪器的使用（原理及装置、测量精度、使用范围、注意事项等）。

### 二、考试内容：

#### 1. 气体的 $PVT$ 关系

- (1) 理想气体状态方程及微观模型
- (2) 理想气体混合物，道尔顿定律及阿马格定律
- (3) 气体的液化及临界参数
- (4) 真实气体状态方程—范德华方程
- (5) 对应状态原理及普遍化压缩因子图

#### 2. 热力学第一定律

- (1) 热力学基本概念及热力学第一定律
- (2) 可逆过程及可逆体积功的计算
- (3) 恒容热、恒压热及焓
- (4) 热容及恒容变温过程、恒压变温过程热的计算
- (5) 焦耳实验，节流膨胀过程、理想气体的热力学能及焓
- (6) 气体可逆膨胀、压缩过程，理想气体绝热过程及绝热可逆过程方程
- (7) 相变过程热的计算
- (8) 化学计量数，反应进度和标准摩尔反应焓
- (9) 化学反应热的计算—标准摩尔生成焓及标准摩尔燃烧焓
- (10) 化学反应热与温度的关系
- (11) 绝热反应 — 非等温反应

#### 3. 热力学第二定律

- (1) 卡诺循环及卡诺定理
- (2) 自发过程特征、热力学第二定律的经典表述、本质
- (3) 熵定义及熵的统计意义、克劳修斯不等式及熵增原理、熵判据
- (4) 环境熵变的计算

- (5) 单纯 PVT 变化熵变的计算
- (6) 相变过程熵变的计算
- (7) 热力学第三定律、标准熵及化学变化过程熵变的计算
- (8) 亥姆霍兹函数和吉布斯函数定义、物理意义及变化值的计算、判据
- (9) 热力学基本方程、麦克斯韦关系式及其应用
- (10) 克拉佩龙方程及外压对液体饱和蒸汽压的影响

#### 4. 多组分系统热力学

- (1) 偏摩尔量的定义、物理意义、集合公式以及偏摩尔量间的关系
- (2) 化学势定义、化学势与温度、压力的关系、化学势判据及应用
- (3) 气体组分的化学势
- (4) 稀溶液的两个经验定律—拉乌尔定律、亨利定律及其应用
- (5) 理想液态混合物
- (6) 理想稀溶液中任一组分的化学势表示式及分配定律
- (7) 稀溶液的依数性
- (8) 逸度及逸度因子
- (9) 活度及活度因子—真实液态混合物及真实溶液

#### 5. 化学平衡

- (1) 化学反应平衡条件
- (2) 化学反应的平衡常数与等温方程式
- (3) 平衡常数表示式
- (4) 复相反应化学平衡
- (5) 平衡组成的计算
- (6) 标准摩尔生成吉布斯函数的定义及其应用
- (7) 温度对标准平衡常数的影响—化学反应等压方程
- (8) 其他因素对理想气体化学反应平衡的影响
- (9) 真实气体反应的化学平衡
- (10) 常压下液态混合物和溶液中的化学平衡

#### 6. 相平衡

- (1) 多组分系统平衡的一般条件
- (2) 相律及其应用
- (3) 杠杆规则
- (4) 单组分系统相图分析
- (5) 二组分理想液态混合物的气-液平衡相图及分析
- (6) 二组分真实液态混合物的气-液平衡相图及分析
- (7) 精馏原理
- (8) 二组分液态部分互溶及完全不互溶系统的气-液平衡相图
- (9) 二组分固态不互溶系统液—固平衡相图
- (10) 二组分固态互溶系统液—固平衡相图
- (11) 生成化合物的二组分凝聚系统相图
- (12) 三组分系统的图解表示方法及有一对液体部分互溶系统的相图

## 7. 电化学

- (1) 电化学基本概念、电解质溶液的导电机理及法拉第定律
- (2) 离子的电迁移、离子迁移数的定义及计算
- (3) 电导、电导率、摩尔电导率的定义、计算及电导测定的应用
- (4) 离子独立运动定律及离子的摩尔电导率
- (5) 电解质的平均离子活度因子、离子强度
- (6) 强电解质溶液理论简介及德拜-休克尔极限公式
- (7) 可逆电池条件、可逆电池的书写方法、可逆电池电动势的测定
- (8) 原电池热力学计算和能斯特方程的应用
- (9) 电动势产生机理
- (10) 电极电势、液体接界电势和电池电动势
- (11) 可逆电极的种类
- (12) 电动势测定的应用（含原电池设计方法）
- (13) 分解电压、极化作用
- (14) 电解时电极上的竞争反应

## 8. 统计热力学初步

- (1) 粒子各种运动形式的能级、能级简并度
- (2) 能级分布的微观状态数及总微观状态数
- (3) 最概然分布与平衡分布
- (4) 波耳兹曼分布公式、各项含义及简单计算
- (5) 粒子配分函数的定义、物理意义、分子的全配分函数—析因子性质
- (6) 各配分函数的求法及其对热力学函数的贡献

## 9. 界面现象

- (1) 表面吉布斯函数及界面张力
- (2) 弯曲液面的附加压力和微小液滴的饱和蒸汽压、毛细现象
- (3) 亚稳状态及新相生成
- (4) 固体表面上的吸附作用—物理吸附和化学吸附、等温吸附、Langmuir 吸附理论及吸附公式的简单应用、BET 吸附理论及吸附公式中各物理量含义
- (5) 固-液界面：接触角、杨氏方程及润湿现象
- (6) 溶-液界面：溶液的表面吸附、表面过剩及吉布斯吸附等温式
- (7) 表面活性剂定义、种类及其作用，表面活性剂在溶液中的存在方式

## 10. 化学动力学

- (1) 化学反应速率表示法
- (2) 化学反应速率方程、质量作用定律、反应分子数及反应级数、速率常数
- (3) 速率方程的积分形式
- (4) 速率方程的确定
- (5) 温度对反应速率的影响、阿累尼乌斯公式、活化能及其与反应热的关系
- (6) 典型复合反应
- (7) 链反应

- (8) 复合反应速率的近似处理方法
- (9) 气体反应的碰撞理论
- (10) 过渡状态理论
- (11) 光化反应—光化学反应特点、初级反应和次级反应、光化学定律、光化学反应机理及速率方程、温度对光化学速率的影响、光化平衡反应
- (12) 催化作用的通性及多相催化反应的步骤

## 11. 胶体化学

- (1) 胶体的定义和胶体的基本特性
- (2) 溶胶的制备及净化
- (3) 胶体分散系统的基本性质—光学性质（丁铎尔效应及瑞利公式）、电学性质、动力性质
- (4) 双电层理论和 $\xi$ 电位
- (5) 憎液溶胶的胶团结构
- (6) 憎液溶胶的稳定与聚沉
- (7) 乳状液
- (8) Donnan 平衡和高分子溶液的渗透压

## 12. 物理化学实验（不超过试题总分数的 10%）

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。实验中常用到多种物理测量仪器，因此应注意基本测量技术的基本原理和方法。物理化学实验包含以下内容：

### （1）化学热力学实验

量热、化学平衡及相平衡实验。包括：燃烧热测定、液体饱和蒸气压测定、氨基甲酸铵分解平衡、二组分沸点-组成相图的制作、二组分金属固-液平衡相图的测绘。

### （2）电化学实验

可逆电池电动势的测定。

### （3）化学动力学实验

测定反应速率常数、反应级数和活化能等动力学参数，包含的实验：过氧化氢分解及乙酸乙酯皂化反应。

### （4）界面现象与胶体化学实验

溶液表面吸附和表面张力测定、用粘度法测定聚合物的摩尔质量。

\* 考生应掌握上述物理化学实验中常用的基本测量技术、控制技术及仪器的工作原理、使用方法：

（1）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；恒温水浴的装配和使用。

（2）压差计的使用；气压计的使用和校正；真空泵的使用及注意事项。

（3）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。电导率仪的使用。

（4）阿贝折射仪的原理及使用。

（5）氧弹及燃烧热测定装置的操作、压片机、高压氧气瓶的使用。

### 三、参考书目

- 1、物理化学（上、下册）（第五版），天津大学物理化学教研组编，高等教育出版社，2009。
- 2、物理化学（上、下册）（第五版），傅献彩、沈文霞等编，高等教育出版社，2005。
- 3、物理化学实验（第二版），刘金河、杨国华、张在龙、孙在春编著，中国石油大学出版社，2007。

\* 参考书目 1 和 2 可任选其一。