

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(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^θ 、 K_p 、 K_c^θ 、 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^θ ， $rG_m^\theta = -RT \ln K^\theta$ 标准摩尔生成吉布斯函数， rG_m^θ 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