

# 2024 年硕士研究生招生考试大纲

考试科目名称：物理化学 I

考试科目代码：684

## 一、考试要求

物理化学 I 考试大纲适用于北京工业大学环境与生命学部（0703）化学学科的硕士研究生招生考试。考试内容包含物理化学基础理论部分（热力学统计和量子化学部分除外），这门课程是物理化学学科的重要基础理论课。物理化学的考试内容主要包括化学热力学基础与平衡理论、电化学理论基础、化学动力学理论、界面物理化学与胶体与高分子体系五大部分，要求考生对其中的基本概念有深入的理解，系统掌握物理化学中基本定理和分析方法，具有综合运用所学知识分析问题和解决问题的能力。要求学生具有必要的基础知识，熟练的计算能力，一定的分析、综合能力。

## 二、考试内容

### （一）热力学第一定律及其应用

明确热力学的一些基本概念，如体系、环境、功、热、变化过程等。掌握热力学第一定律和热力学能的概念。熟知功和热正负号的取号惯例。明确准静态过程与可逆过程的意义。掌握  $U$  及  $H$  都是状态函数以及状态函数的特性。熟练应用热力学第一定律计算理想气体在等温、等压、绝热等过程中的  $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、 $Q$  和  $W$ 。熟练应用生成焓、燃烧焓来计算反应热。会应用赫斯定律和基尔霍夫定律。了解卡诺循环的意义。了解摩尔定压、定容热容的概念；了解节流过程的特点及焦耳-汤姆逊系数的定义与实际应用。从微观角度了解热力学第一定律的本质。

### （二）热力学第二定律

明确热力学第二定律的意义。掌握热力学第二定律与卡诺定理的联系。理解克劳修斯不等式的重要性。熟记热力学函数  $U$ 、 $H$ 、 $S$ 、 $F$ 、 $G$  的定义，并了解其物理意义。明确  $\Delta G$  在特殊条件下的物理意义，会用它来判别变化的方向和平衡条件。熟练计算过程的  $\Delta S$ 、 $\Delta H$  和  $\Delta G$ ，能利用范霍夫等温式判别变化的方向。较熟练地运用吉布斯-亥姆霍兹公式、克拉贝龙方程式和克劳修斯-克拉贝龙方程式。明确偏摩尔量和化学势的意义。了解热力学第三定律的内容，明确规定熵值的意义、计算及

其应用。掌握熵增加原理和各种平衡判据。初步了解不可逆过程热力学关于熵流和熵产生等基本内容。熟练掌握和使用标准摩尔定容热容、标准摩尔定压热容、标准摩尔相变焓、标准摩尔生成焓、标准摩尔燃烧焓和标准熵的定义和应用。

### (三) 溶液 — 多组分体系热力学在溶液中的应用

熟悉溶液浓度的各种表示法及其相互关系。理解理想溶液、稀溶液与实际溶液三者的区别和联系。掌握拉乌尔定律和亨利定律以及它们的应用。理解理想体系（理想气体、理想溶液、理想稀溶液）中各组分化学势的表达式及其应用。了解逸度和活度的概念及逸度系数、活度系数的简单计算。了解从微观角度讨论溶液形成时一些热力学函数的变化。了解稀溶液依数性公式的推导，以及分配定律公式的推导，了解热力学处理溶液的一般方法。

### (四) 相平衡

明确相、组分数和自由度的概念，理解相律并掌握其简单应用。掌握杠杆规则在相图中的应用。掌握单组分系统和二组分系统典型相图的特点。在双液系中以完全互溶的双液系为重点了解其  $p$ - $x$  图和  $T$ - $x$  图，了解蒸馏和精馏的基本原理。在二组分液-固体系中，以简单低共熔物的相图为重点，了解相图的绘制及其应用。了解水盐体系相图的应用。了解相图在萃取、结晶、纯化等过程中的应用。

### (五) 化学平衡

能够从化学势的角度理解化学平衡的意义，理解并掌握化学反应等温式的意义与应用。了解均相和多相反应的平衡常数表示式的区别。理解  $\Delta G_m$  的意义，会用  $\Delta G_m$  估计反应发生的可能性。熟悉  $K^\ominus$ 、 $K_p$ 、 $K_x$  和  $K_c$  间的关系。了解平衡常数与温度、压力的关系和惰性气体对平衡组成的影响，并掌握其计算方法。能根据标准热力学函数的表值计算平衡常数。熟练掌握用热力学方法计算化学反应标准平衡常数。掌握反应物平衡转化率及体系平衡组成的计算。了解对同时平衡、反应耦合、近似计算等的处理方法。初步了解生物热力学的精彩内容。

### (六) 电解质溶液

明确电导率、摩尔电导率的意义及它们与溶液浓度的关系。熟悉离子独立移动定律及电导测定的一些应用。了解迁移数与摩尔电导率、离子迁移率之间的关系。

明确电解质的离子平均活度系数的概念，并掌握其计算方法。了解强电解质溶液理论（主要是离子氛的概念），并会使用德拜-休克尔极限公式。

### （七）可逆电池的电动势及其应用

熟悉电化学惯用的电极电势名称和符号。熟悉标准电极电势表的应用。对于所给的电池，能熟练、正确地写出电极反应和电池反应。能根据化学反应来设计电池。掌握电极电势及电动势的计算；熟知标准电动势  $E$  与反应平衡常数  $K_a$  的关系。明确温度对电动势影响。掌握由电化学数据计算热力学函数的变量  $\Delta_r H_m$ 、 $\Delta_r S_m$ 、 $\Delta_r G_m$  等。了解电动势产生的机理及电动势测定法的一些应用。

### （八）电解与极化作用

明确极化现象产生的原因、极化的分类、极化的机理。理解超电势、分解电压等概念。了解超电势在电解中的作用。能计算一些简单的电解分离问题。了解金属腐蚀的机理和各种防腐方法。了解化学电源的类型及应用。

### （九）化学反应动力学基础

掌握等容反应速率的表示方法及其基元反应、反应级数、速率常数等概念。对于由简单级数的反应如零级、一级、二级，要掌握其速率公式（微分式和积分式）的各种特征并能够由实验数据确定简单反应的级数。对三级反应有一般的了解。对三种复杂的典型反应（对峙反应、平行反应和连续反应）要掌握其各自的特点，并对其中比较简单的反应能写出反应速率与浓度关系的微分式。明确温度、活化能对反应速率的影响，理解阿累尼乌斯经验式中各项的含意，会计算  $E_a$ 、 $A$ 、等物理量。掌握链反应的特点及其速率方程的建立，会应用稳态近似、平衡假设等近似处理方法。能够推断简单复杂反应的反应机理。

了解化学反应动力学的碰撞理论、过渡态理论和单分子反应理论的基本内容，会计算一些简单基元反应的速率常数。掌握  $E_c$ 、 $E_b$ 、 $E_0$ 、 $\Delta^\ddagger_r H_m$ 、 $\Delta^\ddagger_r S_m$  与  $E_a$  和指前因子  $A$  之间的关系。初步了解分子反应动力学的常用实验方法和该研究在理论上的意义。了解溶液中反应的特点和溶剂对反应的影响。了解快速反应所常用的测试方法及弛豫时间。理解光化学反应的基本定律（光化当量定律、量子产率）及量子产率的计算。了解催化反应的特点，明确催化作用的基本原理和常见的催化反应的类型。

## （十）界面现象

明确表面吉布斯自由能、表面张力、接触角的概念，了解表面张力与温度的关系。明确弯曲表面的附加压力产生的原因及与曲率半径的关系。会使用杨-拉普拉斯公式。了解弯曲表面上的蒸气压与平面相比有何不同，熟练掌握定量应用开尔文公式，会用这个基本原理解释常见的表面现象。理解吉布斯吸附等温式的表示形式，各项的物理意义，并能应用及作简单计算。了解液-液、液-固界面的铺展与润湿情况。理解气-固表面的吸附本质及吸附等温线的主要类型。掌握 Langmuir 吸附理论要点。对弗伦德利希等温式、BET 多分子层吸附等温式有初步了解。了解表面活性剂的特点、作用及大致分类。理解和使用 Langmuir-Hinshelwood 和 Langmuir-Rideal 历程的假设和应用。

## （十一）胶体分散体系和大分子溶液

了解胶体分散体系的基本特性。掌握胶体分散体系在动力性质、光学性质及电学性质等方面的特点以及如何利用这些特点对胶体进行粒度大小、带电情况等方面的研究并应用于实践。了解溶胶在稳定性方面的特点及电解质对溶胶稳定性的影响，会判断电解质聚沉能力的大小。了解乳状液的种类、乳化剂的作用以及在工业和日常生活中的应用。了解大分子溶液与溶胶的异同点。了解什么是唐南平衡，如何较准确地用渗透压法测定电离大分子物质的相对分子质量。了解聚合物相对分子质量的种类及其测定方法。对天然大分子、凝胶的特点等有一个初步的概念。

## 三、参考书目

1. 《物理化学》（第五版），上册，刘俊吉，周亚平，李松林著天津大学物理化学教研室编，高等教育出版社，2009年出版
2. 《物理化学》（第五版），下册，李松林，周亚平，刘俊吉著天津大学物理化学教研室编，高等教育出版社，2009年出版
3. 《物理化学》（第五版），上、下册，傅献彩、沈文霞、姚天杨、侯文华编，高等教育出版社，2005年；《物理化学》（第四版），上、下册，傅献彩、沈文霞、姚天杨编，高等教育出版社（1990年），也可作为参考