

## 2027 年“物理化学”（科目代码 802）考试大纲

### 一、物质的 $pVT$ 关系和热性质

1. 流体的  $pVT$  状态图、 $pV$  图和压缩因子图，气液相变和气液临界现象，饱和蒸气压、沸点和临界参数。 2. 范德华方程及其对气液相变的应用。普遍化范德华方程。 $pVT$  关系的普遍化计算方法。对应状态原理。 3. 热力学第一定律，热力学标准状态的概念和意义。 4. 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。

### 二、热力学定律和热力学基本方程

1. 热力学第二定律。亥姆霍兹函数和吉布斯函数。 2. 热力学基本方程，各种偏导数关系式。 3. 理想气体  $pVT$  变化中热力学函数变化的计算。 4. 可逆相变化和不可逆相变化中热力学函数变化的计算。 5. 热力学第三定律，化学变化中热力学函数变化的计算。 6. 可逆性判据与平衡判据的联系，克拉佩龙-克劳修斯方程。

### 三、多组分系统的热力学，逸度和活度

1. 偏摩尔量，集合公式和吉布斯-杜亥姆方程。 2. 化学势，组成可变的均相多组分系统和多相多组分系统的热力学基本方程。 3. 适用于相变化和化学变化的平衡判据。 4. 相律及其应用。 5. 逸度和逸度参考状态，逸度表示混合物中组分的化学势。 6. 理想混合物和理想稀溶液，拉乌尔定律、亨利定律及其应用。 7. 活度，活度参考状态的惯例I和惯例II，活度表示液态(固态)混合物中组分以及溶液中溶剂和溶质的化学势，混合物或溶液的蒸气压数据求组分的活度因子。

### 四、相平衡与化学平衡

1. 两组分系统的气液、液液气平衡相图，杠杆规则计算平衡时各相的量，精馏的原理。 2. 用热分析法和溶解度法制作液固平衡相图，几种典型液固相图的点、线、面的物理意义。 3. 标准平衡常数的定义和特性。以逸度、分压、浓度、活度、摩尔分数表示的平衡常数的形式和特性，及与标准平衡常数的关系。 4. 等温方程判断化学反应方向与限度的方法。 5. 使用范特荷甫方程计算不同温度下标准平衡常数的方法。 6. 用热性质数据计算标准平衡常数的方法。

### 五、化学动力学

1. 零级、一级、二级、 $n$  级反应速率方程的特点以及它们的积分形式及其它们的应用。 2. 一级对峙反应、一级连串反应和一级平行反应的基本特点以及它们的积分形式。 3. 不同形式

的阿伦尼乌斯方程及其应用。 4. 实验数据获得动力学特征参数的积分法和微分法。 5. 反应机理求速率方程的近似方法——平衡态处理法和恒稳态处理法。

## 六、 独立子系统的统计热力学

1. 独立子系统与相倚子系统。平动能级、转动能级、振动能级以及电子能级。 2. 最概然分布，撷取最大项法。 3. 麦克斯韦-玻尔兹曼分布公式的不同表示形式。 4. 子配分函数的物理意义和析因子性质。双原子分子的平动、转动和振动配分函数的计算。 5. 独立子系统的热力学函数与子配分函数的关系。 6. 气体标准摩尔热容的统计力学计算，标准摩尔熵的统计力学计算。

## 七、 界面现象

1. 有界面相的系统的热力学基本方程和平衡条件。 2. 拉普拉斯方程、开尔文方程以及吉布斯等温方程。 3. 润湿和铺展等界面现象的热力学基础。 4. 获得各类界面平衡特性的实验方法、半经验方法和理论方法。 5. 气体在固体表面的物理吸附和化学吸附，各种半经验模型，特别是兰缪尔模型、BET 多层吸附模型的意义和应用，毛细管凝结现象。

## 八、 电解质溶液与电化学

1. 电解质活度、离子活度、离子平均活度、溶剂活度和溶剂渗透因子的定义。 2. 电解质溶液的导电机理。电迁移率、迁移数、电导率、摩尔电导率和离子摩尔电导率的定义和物理意义，以及它们间的相互关系。 3. 电导测定对离解平衡的应用。 4. 电动势、电池电势、电池反应电势、电池反应标准电势和电池反应条件电势的区别。 5. 电化学系统的热力学基本方程、电化学势和电化学平衡判据。 6. 电池反应和电极反应的能斯特方程。 7. 浓差电池，液接电势。