



面向21世纪课程配套教材
Instruction Textbook Series for 21st Century

物理化学考研

重点热点导引与综合能力训练

(第四版)

傅玉普 纪敏/主编



大连理工大学出版社

物理化学考研重点热点 导引与综合能力训练

(第四版)

傅玉普 纪 敏 主编

纪 敏 王新平 郝 策
田福平 任素贞 蒋 山 编

大连理工大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

物理化学考研重点热点导引与综合能力训练/傅玉普,纪敏
主编.—4版.—大连:大连理工大学出版社,2008.8

ISBN 978-7-5611-2088-0

I. 物… II. ①傅… ②纪… III. 物理化学—研究生—入学
考试—习题 IV. O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 040497 号

大连理工大学出版社出版

地址:大连市软件园路 80 号 邮政编码:116023

发行:0411-84708842 邮购:0411-84703636 传真:0411-84701466

E-mail:dutp@dutp.cn URL:<http://www.dutp.cn>

大连理工印刷有限公司印刷 大连理工大学出版社发行

幅面尺寸:140mm×203mm

印张:16.5

字数:525 千字

2002 年 7 月第 1 版

2008 年 8 月第 4 版

2008 年 8 月第 4 次印刷

责任编辑:刘新彦 于建辉

责任校对:欣 宇

封面设计:孙宝福

ISBN 978-7-5611-2088-0

定价:28.00 元

前言

本书是一本独具特色的考研参考书,通过书中大量的典型例题、真题剖析和综合训练题的学习,可引导你抓住本课程考研试题的重点及热点并得到综合能力的训练。采用本书备考可取得事半功倍的效果。

各章分成六部分:

基本原理及公式——简要地介绍了本章的基本原理及公式。这部分内容的编写主要依据高等学校工科本科的教学基本要求,并注意到基本原理及公式和有关概念的更新;同时努力全面、准确贯彻国家标准,力争内容处理上的标准化、规范化。

考试重点及热点——在收集研究了国内几十所高等院校及科研院所最近几年硕士生入学物理化学试题的基础上,结合编者历年拟定本校硕士生入学试题的体会和多年的本科生物理化学课程教学经验,归纳出若干条考试重点及热点(出现概率较大的考点),供考生备考时参考。

典型例题——选编了具有一定代表性、综合性、启发性的例题,这些例题是考研中常见的以计算题、推导(或证明)题、读(或作)图题为主的题型,相当于模拟试题。全书选编典型例题约 160 道。除给出[题解]外,还给出导引,帮助考生通过解题掌握如何概括解题要点、解题关键、解题思路及解题方法,以达到举一反三、触类旁通的目的。

真题剖析——从所收集的各校、院、所的考研试题中选出 80 余道具有普遍性、出现概率较大的题型的题目,给出[题解]的同时又加以剖析,帮助考生总结考试的知识点所在,合理借鉴,用以指导考生备考,会使考生得到很大裨益。

综合训练题——借鉴各校、院、所历年考研试题的题型模式,模拟了 600 余道各类题型的试题,其中包括是非题、选择题、填空题、计算题、问答题、推导(或证明)题、读(或作)图题等。这类题型特点是对物理化学课程教学基本要求具有较高的覆盖率(考试热点)。能够帮助考生点面结合,全面备考。

综合训练题参考答案——给出全部综合训练题的参考答案(对其中的计算题还给出了简要解题过程)。

此外,考虑到某些学校考研试题中还包括实验内容,故单列一章物理化

学实验,模拟了100余道实验试题(其中包括某些学校以往的考研试题),并给出答案。

鉴于目前大多数高等工科院校硕士生入学物理化学试题中均未包括量子力学和结构化学内容,故本书对该两部分内容暂不列入。

附录中有:

物理化学的量及单位——帮助考生熟悉和掌握国家标准(GB 3100~3102-93),明确物理化学中常用的物理量和单位的标准化及规范化要求。

硕士研究生入学考试试题选登——收集了10余所院、校、所最近几年的硕士生入学试题(卷),将原文选登在附录中。供考生研究各校不同专业考试试题的内容范围、深广度要求、题型模式、分数分布等,加以借鉴,以利备考。

推荐的备考参考书书目——常用的物理化学教材、物理化学解题指导及物理化学实验教材。

大连理工大学硕士生入学考试物理化学课程考试大纲——供报考大连理工大学的考生参考。

本书还可供高等理、工科、师范院校的化学、化工、轻工、石油、冶金等专业正在学习物理化学课程的大学生学习参考。

参加本书编写工作的有:

田福平(第1、4章),纪敏(第2、7、10章),王新平(第3章),郝策(第5章),任素贞(第6章),蒋山(第8、9章),傅玉普(全书各章基本原理及公式、考试重点及热点、第11章、附录)。由傅玉普、纪敏主编。

感谢各校提供考研试题的老师们!

全书疏漏难免,望广大读者赐教。

编者 于大连理工大学

2008年8月

本书所用符号

一、主要物理量符号

拉丁文字母

A	亥姆霍茨函数
A	化学亲和势
A_s	截面面积, 接触面面积, 界面面积
A_r	相对原子质量
a	活度, 范德华参量
B	维里系数
b	质量摩尔浓度, 范德华参量, 吸附平衡常数
C	热容, 组分数, 分子浓度
c_B	物质 B 的量浓度或 B 的浓度
D	扩散系数, 切变速度
d	直径
E	能量, 活化能, 电极电势
E_{MF}	电池电动势
e	电子电荷
F	自由度, 法拉第常量
f	自由度, 活度因子
G	吉布斯函数, 电导
g	统计权重(简并度), 重力加速度

H	焓
h	普朗克常量, 高度
I	电流, 离子强度, 光强度, 转动惯量
J	转动量子数, 分压商
j	电流密度
K	平衡常数, 电导池常数
$K^\ominus$	标准平衡常数
k_i	凝固点下降系数
k_b	沸点升高系数
k	玻尔兹曼常量, 反应速率系数, 亨利系数, 吸附速率系数
k_0	指[数]前参量
L	阿伏加德罗常量, 长度
l	长度, 距离
M	摩尔质量
M_r	相对摩尔质量
m	质量
N	系统数目
N	粒子数
n	物质的量, 反应级数, 量子数, 折光指数, 体积粒子数
P	概率因子, 概率
p	压力

$p^\ominus$ 标准状态压力, $p^\ominus = 100 \text{ kPa}$

$\tilde{p}$ 逸度

Q 热量, 电量

q 粒子配分函数

R 摩尔气体常量, 电阻, 半径

r 半径, 距离, 摩尔比

S 熵, 物种数

s 铺展系数

T 热力学温度

$t_{1/2}$ 半衰期

t 摄氏温度, 时间, 迁移数

U 热力学能, 能量

u 离子电迁移率

u_r 相对速率

V 体积

v 振动量子数, 速度, 反应速率

W 功, 分布的微态数

w 质量分数

x 物质的量分数, 转化率

z 离子价数, 电荷数

y 物质的量分数(气相)

Z 系统配分函数, 碰撞数

希腊字母

α 反应级数, 电离度, 体胀系数

β 反应级数

Γ 表面过剩物质的量, 吸附量

ν 活度因子

δ 距离, 厚度

ϵ 能量, 介电常数

ζ 动电电势

η 黏度, 超电势

Θ 特征温度

θ 覆盖度, 接触角, 散射角, 角度

κ 电导率, 德拜参量, 压缩系数

Δ_m 摩尔电导率

λ 波长

μ 化学势, 折合质量, 焦-汤系数

ν 化学计量数, 频率

ξ 反应进度

$\dot{\xi}$ 化学反应转化速率

Π 渗透压, 表面压力

ρ 体积质量, 电阻率

σ 表面张力, 界面层, 碰撞截面, 波数

τ 时间

φ 体积分数, 逸度因子, 渗透因子, 角度

ϕ 量子效率, 相数, 电势

Ω 系统总微态数

二、符号的上标

$*$ 纯物质, 吸附位

$\ominus$ 标准态

$\ddagger$ 活化态, 过渡态, 激发态

三、符号的下标

A 物质 A

aq 水溶液

B 物质 B, 偏摩尔

b 沸腾

c	燃烧,临界态
d	分解,扩散,解吸
e	电子
ex	外
eq	平衡
f	生成
fus	熔化
g	气态
H	定焓
i	$i = 1, 2, 3, \dots$
j	$j = 1, 2, 3, \dots$
l	液态
m	质量
m	摩尔
n	核
p	定压
r	转动,反应,可逆,对比,相对,半径
S	定熵
su	环境
s	固态
sln	溶液
sub	升华
T	定温
t	平动
trs	晶型转化
U	定热力学能
V	定容
v	振动
vap	蒸发
x	物质的量分数
Y	物质 Y
Z	物质 Z

四、符号的侧标

(A)	物质 A
(B)	物质 B
(c)	物质的量浓度
(g)	气体
(l)	液体
(s)	固体
(cr)	晶体
(gm)	气体混合物
(pgm)	完全(理想)气体混合物
(STP)	标准状况(标准温度压力即 0 °C, 101 325 Pa)
(T)	热力学温度
(x)	物质的量分数
(Y)	物质 Y
(Z)	物质 Z
(α)	相态
(β)	相态

五、数学符号

def	定义,如 $a \stackrel{\text{def}}{=} b$, a 以 b 为定
义	
$\langle \rangle$	平均值
d	微分
∂	偏微分
Δ	有限增量
$\int$	积分
$\approx$	约等于
$\propto$	正比于

→ 趋近于

$$\sum_{i=1}^n a_i \equiv a_1 + a_2 + \cdots + a_n$$

$$\prod_{i=1}^n a_i \equiv a_1 \cdot a_2 \cdot \cdots \cdot a_n$$

Δx x 的有限增量

δf f 的无限小量

$\ln$ 自然对数

$\lg$ 以 10 为底对数

$$\exp(x) = e^x$$

$\lim$ 极限

$\Rightarrow$ 推断

$\neq$ 不等于

$\leq$ 小于或等于(不用 $\leq$)

$\geq$ 大于或等于(不用 $\geq$)

$\gg$ 远大于

$\ll$ 远小于

$\max$ 最大

$\min$ 最小

$|a|$ a 的绝对值或 a 的模

∞ 无穷[大] 或无限[稀]

$n!$ n 的阶乘

目 录

第1章 化学热力学基础	1
基本原理及公式	1
考试重点及热点	22
典型例题	23
真题剖析	41
综合训练题	49
综合训练题参考答案	56
第2章 相平衡热力学	63
基本原理及公式	63
考试重点及热点	70
典型例题	71
真题剖析	81
综合训练题	89
综合训练题参考答案	99
第3章 相平衡强度状态图	104
基本原理及公式	104
考试重点及热点	108
典型例题	109
真题剖析	123
综合训练题	142
综合训练题参考答案	155
第4章 化学平衡热力学	168
基本原理及公式	168
考试重点及热点	172
典型例题	172
真题剖析	185
综合训练题	196

综合训练题参考答案	204
第5章 统计热力学初步	211
基本原理及公式	211
考试重点及热点	219
典型例题	220
真题剖析	224
综合训练题	228
综合训练题参考答案	233
第6章 化学动力学基础	237
基本原理及公式	237
考试重点及热点	250
典型例题	251
真题剖析	269
综合训练题	284
综合训练题参考答案	291
第7章 界面层的热力学及动力学	298
基本原理及公式	298
考试重点及热点	308
典型例题	308
真题剖析	315
综合训练题	320
综合训练题参考答案	325
第8章 电解质溶液	328
基本原理及公式	328
考试重点及热点	331
典型例题	332
真题剖析	337
综合训练题	340
综合训练题参考答案	344
第9章 电化学系统的热力学及动力学	348
基本原理及公式	348
考试重点及热点	354
典型例题	354
真题剖析	364

综合训练题	372
综合训练题参考答案	377
第 10 章 胶体分散系统及粗分散系统	383
基本原理及公式	383
考试重点及热点	391
典型例题	393
真题剖析	395
综合训练题	398
综合训练题参考答案	401
第 11 章 物理化学实验	403
模拟试题及真题选登	403
模拟试题及真题选登答案	412
附录	419
物理化学的量及单位	419
硕士研究生入学考试试题选登	428
华南理工大学 2002 年硕士研究生入学考试试题	429
浙江大学 2005 年硕士研究生入学考试试题	431
清华大学 2006 年硕士研究生入学考试试题	433
厦门大学 2005 年硕士研究生入学考试试题	436
北京化工大学 2005 年硕士研究生入学考试试题	438
哈尔滨工业大学 2000 年硕士研究生入学考试试题	442
贵州工业大学 2003 年硕士研究生入学考试试题	446
中国科学院研究生院 2007 年硕士研究生入学考试试题	449
华中科技大学 2003 年硕士研究生入学考试试题	456
西安交通大学 2005 年硕士研究生入学考试试题	459
南京工业大学 2004 年硕士研究生入学考试试题	464
沈阳化工研究院 2001 年硕士研究生入学考试试题	468
中科院大连化物所 2002 年硕士研究生入学考试试题	474
中科院-中国科学技术大学 2005 年硕士研究生入学考试试题	480
华东理工大学 2005 年硕士研究生入学考试试题	485
东北大学 2004 年硕士研究生入学考试试题	488
天津大学 2008 年硕士研究生入学考试试题	490
大连理工大学 2003 年硕士研究生入学考试试题	494
大连理工大学 2004 年硕士研究生入学考试试题	500

● 物理化学考研重点热点导引与综合能力训练

大连理工大学 2005 年硕士研究生入学考试试题	506
推荐的备考参考书目	511
大连理工大学硕士研究生入学考试物理化学课程考试大纲(供参考)...	512

第1章

化学热力学基础

● 基本原理及公式 ●

1. 热力学基本概念

(1) 系统和环境

系统——热力学研究的对象(是大量分子、原子、离子等物质微粒组成的宏观集合体与空间)。系统与系统之外的周围部分存在边界。

环境——与系统通过物理界面(或假想的界面)相隔开并与系统密切相关的周围部分。

系统分为三类:

(i) **敞开系统**——系统与环境之间通过界面既有物质的质量传递也有能量(以热和功的形式)的传递。

(ii) **封闭系统**——系统与环境之间通过界面只有能量的传递,而无物质的质量传递。因此封闭系统中物质的质量是守恒的。

(iii) **隔离系统**——系统与环境之间既无物质的质量传递亦无能量的传递。因此隔离系统中物质的质量是守恒的,能量也是守恒的。

(2) 系统的宏观性质

热力学系统是大量分子、原子、离子等微观粒子组成的宏观集合体。这个集合体所表现出来的集体行为,如 p, V, T, U, H, S, A, G 等叫热力学系统的宏观性质(或简称热力学性质)。

宏观性质分为两类:**强度性质**——与系统中所含物质的量无关,无加和性(如 p, T 等);**广度性质**——与系统中所含物质的量有关,有加和性(如 $V, U, H, \dots$ 等),而

$$\frac{\text{一种广度性质}}{\text{另一种广度性质}} = \text{强度性质}, \quad \text{如 } V_m = \frac{V}{n}, \rho = \frac{m}{V} \text{ 等。}$$

(3) 相的定义

相的定义是:系统中物理性质及化学性质均匀的部分。

系统中根据其中所含相的数目,可分为均相系统(或叫单相系统)——系统中只含一个相;非均相系统(或叫多相系统)——系统中含有一个以上的相。

(4) 系统的状态和状态函数

系统的状态是指系统所处的样子。热力学中采用系统的宏观性质来描述系统的状态,所以系统的宏观性质也称为系统的状态函数。

(i) 对于一定量的组成不变的均相流体系统,系统的任意一个宏观性质是另外两个独立的宏观性质的函数。这一结论是由实验结果得到的,可以表示为

$$Z = f(x, y)$$

即系统的两个宏观性质 x, y 的量值确定了,系统的状态就确定了,则系统的任一宏观性质(状态函数) Z 均有确定的量值。

(ii) 当系统的状态变化时,状态函数的改变量只决定于系统的始态和终态,而与变化的过程或途径无关。即

系统变化时其状态函数的改变量 = 系统终态的函数的量值 - 系统始态的函数的量值

(5) 热力学平衡态

系统在一定环境条件下,经过足够长的时间,其各部分可观测到的宏观性质都不随时间而变;此后将系统隔离,系统的宏观性质仍不改变,此时系统所处的状态叫热力学平衡态。

热力学系统必须同时实现以下几个方面的平衡,才能建立热力学平衡态:

(i) 热平衡——系统各部分的温度 T 相等;若系统不是绝热的,则系统与环境的温度也要相等。

(ii) 力平衡——系统各部分的压力 p 相等;系统与环境的边界不发生相对位移。

(iii) 相平衡——系统中的各个相可以长时间共存,即各相的组成和数量不随时间而变。

(iv) 化学平衡——若系统各物质间可以发生化学反应,则达到平衡后,系统的组成不随时间改变。

(6) 系统的变化过程与途径

① 过程与途径

过程——在一定环境条件下,系统由始态变化到终态的经过。

途径——系统由始态变化到终态所经历的过程的总和。

系统的变化过程分为 p 、 V 、 T 变化过程, 相变化过程, 化学变化过程。

可逆过程——设系统按照过程 L 由始态 A 变到终态 B , 环境由始态 I 变到终态 II , 假使能够设想一过程 L' , 使系统和环境都恢复到原来的状态, 则原来过程 L 称为可逆过程。反之, 如不可能使系统和环境都完全复原, 则原过程 L 称为不可逆过程。

可逆过程的特点:

(i) 在整个过程中系统内部无限接近于平衡;

(ii) 在整个过程中, 系统与环境的相互作用无限接近于平衡, 因此过程的进展无限缓慢; 环境的温度、压力与系统的温度、压力相差甚微, 可看做相等, 即

$$T_{su} = T; \quad p_{su} = p$$

角标“su”表示“环境”。

(iii) 系统和环境能够由终态沿着原来的途径从相反方向步步回复, 直到都恢复到原来状态。

② 几种主要的 p 、 V 、 T 变化过程

(i) 定温过程

若过程的始态、终态的温度相等, 且过程中系统的温度恒等于环境的温度, 即 $T_1 = T_2 = T_{su}$, 此过程叫定温过程。

而定温变化, 仅是 $T_1 = T_2$, 过程中温度可不恒定。

(ii) 定压过程

若过程的始态、终态的压力相等, 且过程中系统的压力恒等于环境的压力, 即 $p_1 = p_2 = p_{su}$, 此过程叫定压过程。

而定压变化, 仅有 $p_1 = p_2$, 过程中压力可不恒定。

(iii) 定容过程

系统状态变化过程中体积保持恒定, $V_1 = V_2$, 此过程叫定容过程。

(iv) 绝热过程

系统状态变化过程中, 与环境间的能量传递仅可能有功的形式, 而无热的形式, 即 $Q = 0$, 此过程叫绝热过程。

(v) 自由膨胀过程(向真空膨胀)

(vi) 对抗恒定外压过程

系统在体积变化的过程中所对抗的环境的压力 $p_{su} = \text{常量}$ 。

(vii) 循环过程

系统由始态经一连串单一过程又回复到始态的整个过程叫**循环过程**。

循环过程中,所有的状态函数的改变量均为零,如 $\Delta p = 0, \Delta T = 0, \Delta U = 0$ 等。

③ 相变化过程与饱和蒸气压

(i) 相变化过程

在通常条件下,系统的稳定聚集态有气态、液态和固态。固态及液态统称为**凝聚相**,以符号 cd 表示。气体及液体的共同点是有流动性,因此统称为**流体相**,以符号 fl 表示。通常用符号 g、l、s 及 cr 分别表示气态、液态、固态及晶态。例如 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 表示水蒸气。

相变化过程是指系统中发生的聚集态的变化过程。如液体的**汽化**、气体的**液化**、液体的**凝固**、固体的**熔化**、固体的**升华**、气体的**凝华**以及固体的不同晶型间的转化等。

(ii) 饱和蒸气压

在一定温度下,当液(或固)体与其蒸气达成液(或固)、气相平衡时,此时气相的压力则称为该液(或固)体在该温度下的**饱和蒸气压**,简称**蒸气压**。

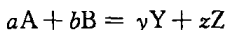
蒸气压等于外压时的温度称为液体的**沸点**;101.325 kPa 下的沸点叫**正常沸点**;100 kPa 下的沸点叫**标准沸点**。例如水的正常沸点为 100 °C,标准沸点为 99.67 °C。按 GB 3102.8—93 的规定,标准状态压力 $p^\ominus = 100 \text{ kPa}$ 。

④ 实际气体的液化及临界性质

实际气体液化为液体是遵循着一定规律的。气体加压液化所允许的最高温度称为**临界温度**,以 T_c 表示。高于此温度的气体无论加多大压力均不能使该气体液化;气体在临界温度时发生液化所需的最小压力称为**临界压力**,以 p_c 表示;物质在临界温度、临界压力下的摩尔体积称为**临界摩尔体积**,以 $V_{m,c}$ 表示。 T_c 、 p_c 、 $V_{m,c}$ 称为物质的**临界参数**。它是物质固有的一种特性参数。物质处于临界温度、临界压力下的状态称为**临界状态**。处于临界状态的流体气、液不可区分,观测不到相界面的存在。温度、压力超出临界状态温度、压力的流体称为**超临界流体**。

⑤ 化学变化过程与反应进度

一个化学反应,如



可简写成

$$\sum_R (-\nu_R R) = \sum_P \nu_P P$$