

物理化学考研重点热点 导引与综合能力训练

傅玉普 主编

郝 策 纪 敏 管宪文 编
田福平 任素贞 蒋 山

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
主编 .—大连:大连理工大学出版社,2002 .7
ISBN 7-5611-2088-5

I .物 … II .傅 … 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发行
大连市凌水河 邮政编码 116024
电话:0411-4708842 传真:0411-4701466
E-mail:dutp@mail .dlptt .ln .cn
URL:http: www .dutp .com .cn
大连理工大学印刷有限公司印刷

开本:850 毫米×1168 毫米 1/ 32 字数:548 千字 印张:16 .75

印数:1 - 4000 册

2002 年 7 月第 1 版

2002 年 7 月第 1 次印刷

责任编辑:张 凤

责任校对:张香平

封面设计:王福刚

定价:26 .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和综合能力的训练。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——在收集研究了国内近 15 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,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 150 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 70 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,会使考生受到很大裨益。

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(考点热点)。能够帮助考生点面结合,全面备考。

综合训练题答案——给出全部综合训练题的答案(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——帮助考生熟悉国家标准(GB3100~3102 - 93)对物理化学中常用的物理量和单位的标准化及规范化的要求。

硕士研究生入学考试物理化学试题选登——收集了 15 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研试题的内容范围、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(第一、四章),管宪文(第二、三、四章),郝策(第五章),任素贞(第六章),纪敏(第七、八章),蒋山(第九、十章),傅玉普(全书各章基本原理及公式、考试重点及热点、第十一章、附录)。由傅玉普主编。

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

2002 年 4 月

本书所用符号

一、主要物理量符号

拉丁文字母

A	亥姆霍兹函数
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	自由度数, 法拉第常量
f	自由度数, 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	标准平衡常数
k_f	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, $p^\ominus = 100 \text{ kPa}$
$p^\ominus$	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
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
	希腊文字母
α	反应级数, 电离度
β	反应级数
Γ	表面过剩物质的量, 吸附量

γ	活度因子
δ	距离, 厚度
ε	能量, 介电常数
ζ	动电电势
η	粘度, 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
Λ_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, 面积, 碰撞截面, 波数
τ	时间
u	反应速率
ϕ	体积分数, 逸度因子, 渗透因子, 角度
	量子效率, 相数, 电势
ψ	波函数
Ω	系统总微态数

二、符号的上标

*	纯物质, 吸附位
---	----------

标准态

‡ 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

$\rightarrow$ 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

推断

$\neq$ 不等于

$\leq$ 小于或等于(不用 $\dot{u}$)

$\geq$ 大于或等于(不用 $\dot{u}$)

$\gg$ 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

前 言	1
本书所用符号	1
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	17
典型例题	19
真题剖析	37
综合训练题	45
综合训练题参考答案	50
第 2 章 相平衡热力学	58
基本原理及公式	58
考试重点及热点	71
典型例题	72
真题剖析	83
综合训练题	88
综合训练题参考答案	96
第 3 章 相平衡状态图	101
基本原理及公式	101
考试重点及热点	106
典型例题	107
真题剖析	124
综合训练题	142
综合训练题参考答案	158

第4章 化学平衡热力学	173
基本原理及公式	173
考试重点及热点	177
典型例题	177
真题剖析	191
综合训练题	200
综合训练题参考答案	208
第5章 统计热力学初步	216
基本原理及公式	216
考试重点及热点	225
典型例题	226
真题剖析	229
综合训练题	232
综合训练题参考答案	237
第6章 化学动力学基础	241
基本原理及公式	241
考试重点及热点	255
典型例题	256
真题剖析	279
综合训练题	288
综合训练题参考答案	296
第7章 界面层的热力学及动力学	305
基本原理及公式	305
考试重点及热点	316
典型例题	316
真题剖析	323
综合训练题	327
综合训练题参考答案	331
第8章 胶体分散系统及粗分散系统	335
基本原理及公式	335
考试重点及热点	344

典型例题	345
真题剖析	348
综合训练题	349
综合训练题参考答案	352
第 9 章 电解质溶液	354
基本原理及公式	354
考试重点及热点	357
典型例题	358
真题剖析	364
综合训练题	365
综合训练题参考答案	370
第 10 章 电化学系统的热力学及动力学	374
基本原理及公式	374
考试重点及热点	380
典型例题	381
真题剖析	390
综合训练题	398
综合训练题参考答案	403
第 11 章 物理化学实验	409
模拟试题及真题选登	409
模拟试题及真题选登答案	418
附录	425
物理化学的量及单位	425
硕士研究生入学考试物理化学试题选登	434
华南理工大学二 年攻读硕士学位研究生入学考试《物理化学》 试题	435
华南理工大学二 一年攻读硕士学位研究生入学考试试卷	438
华南理工大学二 二年攻读硕士学位研究生入学考试试卷	441
浙江大学二 一年攻读硕士学位研究生入学考试试题	444
浙江大学二 一年攻读硕士学位研究生入学考试试题	446
浙江大学二 二年攻读硕士学位研究生入学考试试题	449

四川大学二	一年硕士研究生入学考试试题(物理化学)	452
四川大学二	二年攻读硕士学位研究生入学考试试题	454
厦门大学二	年招收攻读硕士学位研究生入学考试试题(单、统考同卷)	457
厦门大学二	一年招收攻读硕士学位研究生入学考试试题	460
厦门大学二	二年招收攻读硕士学位研究生入学考试试题	463
北京化工大学二	一年攻读硕士学位研究生入学考试物理化学试题	466
北京化工大学二	二年攻读硕士学位研究生入学考试物理化学试题	471
哈尔滨工业大学二	年研究生考试试题	476
中国科学院-中国科学技术大学二	年招收攻读硕士学位研究生入学考试试卷	480
南京化工大学二	年硕士研究生入学考试试卷	484
天津大学研究生院二	年招收硕士生入学试题	487
南开大学二	年研究生入学考试试题	490
吉林大学二	年攻读硕士学位研究生入学考试试题	493
贵州工业大学二	一年攻读硕士学位研究生入学考试试题	495
沈阳化工研究院二	年硕士生入学考试物理化学及物理化学实验试题	498
中国科学院大连化学物理研究所二	一年硕士生入学考试物理化学及物理化学实验试题	504
中国科学院大连化学物理研究所二	一年硕士生入学考试物理化学及物理化学实验试题答案	510
大连理工大学二	二年硕士生入学考试物理化学及物理化学实验试题	512
大连理工大学二	二年硕士生入学考试物理化学及物理化学实验试题答案	518
推荐的备考参考书书目		522
大连理工大学硕士生入学考试物理化学课程考试大纲(供参考)		523

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)。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 …等),而

$\frac{\text{一种广度性质}}{\text{另一种广度性质}} = \text{强度性质}$, 如 $V_m = \frac{V}{n}$, $\rho = \frac{m}{V}$ 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 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 = 系统终态的函数值 - 系统始态的函数值

(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 ,假如能够设想一过程 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

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

(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,且过程中的温度恒等于环境的温度,即

$$T_1 = T_2 = T_{\text{su}}, \text{ 此过程叫定温过程。}$$

角标“su”表示“环境”。

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,且过程中的压力恒等于环境的压力,即

$$p_1 = p_2 = p_{\text{su}}, \text{ 此过程叫定压过程。}$$

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, $V_1 = V_2$, 此为定容过程。

(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 $Q = 0$, 叫绝热过程。

(v) 循环过程

系统由始态经一连串过程又回复到始态的过程叫循环过程。

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。

(vi) 对抗恒定外压过程

系统在体积膨胀的过程中所对抗的环境的压力 $p_{\text{su}} = \text{Const.}$

(vii) 自由膨胀过程(向真空膨胀)

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液体的沸点;100.325 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 $100\text{ }^\circ\text{C}$, 标准沸点为 $99.67\text{ }^\circ\text{C}$ 。按 GB3102.8-93 的规定,标准状态压力 $p^\circ = 100\text{ kPa}$ 。

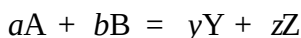
④ 实际气体的液化及临界性质

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,高于此温度的液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

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

式中, ν_R 、 ν_P 分别为反应物 R 及产物 P 的化学计量数。

上式还可写成更简单的形式:

$$0 = \sum_B \nu_B B$$

式中, B 为参与化学反应的物质(代表反应物 A、B 或产物 Y、Z, 可以是分子、原子或离子); ν_B 称为 B 的化学计量数, 它是量纲一的量。 ν_B 对反应物为负, 对生成物为正, 即 $\nu_A = -a$, $\nu_B = -b$, $\nu_Y = y$, $\nu_Z = z$ 。

若设 $n_{B,0}$ 与 n_B 分别表示反应前($\xi = 0$) 后($\xi = \xi$) B 的物质的量, 则 $n_B - n_{B,0} = \nu_B \xi$, $dn_B = \nu_B d\xi$, 于是

$$d\xi = \nu_B^{-1} dn_B \quad \text{或} \quad \Delta\xi = \nu_B^{-1} \Delta n_B$$

式中, ξ 为反应进度, 其单位为 mol。 $\Delta\xi = 1 \text{ mol}$ 叫做化学反应进行了 1 mol 的反应进度。

2. 热与功

(1) 热与功的定义

热的定义: 由于系统与环境间温度差的存在而引起的能量传递形式。以符号 Q 表示。 $Q > 0$ 表示环境向系统供热, $Q < 0$ 表示环境从系统吸热。

功的定义: 由于系统与环境之间压力差或其他机、电“力”的存在引起的能量传递形式。以符号 W 表示。 $W > 0$ 表示环境对系统做功, $W < 0$ 表示环境从系统得功。

(2) 体积功与非体积功

功有多种形式, 通常涉及的是体积功, 它是系统发生体积变化时的功, 定义为

$$\delta W^{\text{def}} = p_{\text{su}} dV$$

式中, p_{su} 为环境的压力。