

北京科技大学

804 物理化学A

主讲：王芳

# 辅导课程设置

## ✿ 第一阶段：考研命题规律分析及常考知识点精讲

第一章：物质的PVT关系和热性质（1）

第二章：热力学定律和热力学基本方程（2）

第三章：多组分系统的热力学，逸度和活度（3）

第四章：相平衡（4）

第五章：化学平衡（5）

第六章：化学动力学（7、8）

第七章：表面化学（15）

第八章：电化学（16、17）

# 辅导课程设置

✿ 第二阶段：冲刺串讲及模拟四套卷精讲

考点串讲

模拟试卷精讲

北京科技大学

## 804 物理化学A

考研命题规律分析及常考知识点精讲

### 第1讲 命题分析及复习指导

主讲：王芳

# 为什么选择 北京科技大学 ？ ？ ？

考证  
kaoshidian.com

| 排名 | 学校名称     | 等级 | 排名 | 学校名称     | 等级 | 排名 | 学校名称   | 等级 |
|----|----------|----|----|----------|----|----|--------|----|
| 1  | 清华大学     | A+ | 12 | 四川大学     | A  | 23 | 燕山大学   | A  |
| 2  | 西北工业大学   | A+ | 13 | 山东大学     | A  | 24 | 吉林大学   | A  |
| 3  | 北京科技大学   | A+ | 14 | 武汉理工大学   | A  | 25 | 上海大学   | A  |
| 4  | 上海交通大学   | A+ | 15 | 西安交通大学   | A  | 26 | 重庆大学   | A  |
| 5  | 哈尔滨工业大学  | A+ | 16 | 北京化工大学   | A  | 27 | 大连理工大学 | A  |
| 6  | 同济大学     | A+ | 17 | 北京工业大学   | A  | 28 | 湖南大学   | A  |
| 7  | 东北大学     | A+ | 18 | 中国科学技术大学 | A  | 29 | 华中科技大学 | A  |
| 8  | 北京航空航天大学 | A+ | 19 | 天津大学     | A  | 30 | 昆明理工大学 | A  |
| 9  | 浙江大学     | A  | 20 | 东华大学     | A  | 31 | 北京理工大学 | A  |
| 10 | 华南理工大学   | A  | 21 | 南京理工大学   | A  | 32 | 武汉科技大学 | A  |
| 11 | 中南大学     | A  | 22 | 合肥工业大学   | A  |    |        |    |

北京科技大学的前身是北京钢铁学院，钢铁文化已经深入了北科人的灵魂深处，钢铁同时也铸就了北京科技大学的辉煌，众多两院院士、党政机关领导人、企业家出身于北京科技大学或于北京科技大学工作，如中国冶金物理化学学科创始人之一，中国科学院院士魏寿昆；中国两弹一星功勋奖章获得者，中科院院士吴自良；全国政协副主席、原中国工程院院长徐匡迪；



十六届中共中央政治局常委、中共中央政法委书记罗干；原北京市市长刘淇；等等。现有两院院士魏寿昆、肖纪美、周国治、陈难先、葛昌纯、胡正寰、王一德等8人，还有国家“千人计划”入选者7人，国务院学位委员会委员1人，国家学科评议组成员6人，国家“973”首席专家3人，国家级有突出贡献专家14人，部级有突出贡献专家13人等在校任教。



# 为什么选择物理化学？？？

804物理化学A适用于材料科学与工程学院、国家材料服役安全科学中心和冶金工程研究院的材料科学与工程专业以及材料学院和冶金学院的材料工程（专业学位）。

公式！！！！

表2 卷面题型分析

| 题 型    | 分 值 |
|--------|-----|
| 选 择+填空 | 90  |
| 计 算    | 60  |

北 京 科 技 大 学  
2011 年硕士学位研究生入学考试试题

试题编号: 804 试题名称: 物理化学 A (共 5 页)

适用专业: 材料科学与工程

说明: 所有答案必须写在答题纸上, 做在试题或草稿纸上无效。

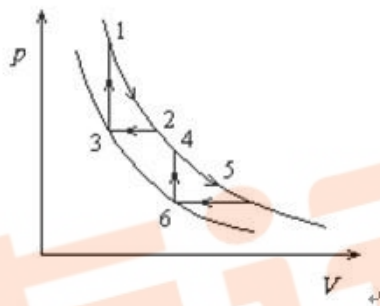
考试用具: 直尺、计算器、铅笔。

一、单项选择题 (每题 2 分, 共 30 分)

1. 下列诸过程可应用公式  $dU = (C_p - nR)dT$  进行计算的是:

- (A) 实际气体等压可逆冷却
- (B) 理想气体绝热可逆膨胀
- (C) 恒容搅拌某液体以升高温度
- (D) 量热弹中的燃烧过程

2. 如图两条等温线的温度分别为  $T_a$ ,  $T_b$ 。1mol 理想气体经过路径 1231 的  $W_I$  与经过路径 4564 的  $W_{II}$  大小关系是:



- (A)  $W_I > W_{II}$  (B)  $W_I < W_{II}$   
(C)  $W_I = W_{II}$  (D) 无法确定

3. 凡是在孤立体系中进行的变化, 其  $\Delta U$  和  $\Delta H$  的值一定是:

- (A)  $\Delta U > 0, \Delta H > 0$   
(B)  $\Delta U = 0, \Delta H = 0$   
(C)  $\Delta U < 0, \Delta H < 0$   
(D)  $\Delta U = 0, \Delta H$  大于、小于或等于零不确定

4. 恒压下纯物质当温度升高时其吉布斯自由能:

- (A) 上升 (B) 下降  
(C) 不变 (D) 无法确定

5. 273 K, 1013.25 kPa 下, 液态水和固态水(即冰)的化学势分别为  $\mu(l)$  和  $\mu(s)$ , 两者的关系为:

- (A)  $\mu(l) > \mu(s)$  (B)  $\mu(l) = \mu(s)$   
(C)  $\mu(l) < \mu(s)$  (D) 不能确定

6. 标准态的选择对下列物理量有影响的是:

- (A)  $f$ ,  $\mu$ ,  $\Delta_r G^\ominus$  (B)  $m$ ,  $\mu^\ominus$ ,  $\Delta H$   
(C)  $a$ ,  $\mu^\ominus$ ,  $\Delta_r G^\ominus$  (D)  $a$ ,  $\mu$ ,  $(\partial G / \partial \xi)^\ominus$

7. 两只烧杯各有 1 kg 水, 向 A 杯中加入 0.01 mol 蔗糖, 向 B 杯内溶入 0.01 mol NaCl, 设二者均形成稀溶液, 若两只烧杯按同样速度冷却降温, 则有:

- (A) A 杯先结冰 (B) B 杯先结冰  
(C) 两杯同时结冰 (D) 不能预测其结冰的先后次序

8. 下面对于物理吸附的描述, 哪一条不正确:

- (A) 吸附力基于范德华力, 吸附一般没有选择性 (B) 吸附较稳定, 不易解吸  
(C) 吸附层可以是单分子层或多分子层 (D) 吸附速度较快, 吸附热较小

9. 已知 293K 时水—辛醇的界面张力为  $0.009 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ , 水—汞的界面张力为  $0.375 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ , 汞—辛醇的界面张力为  $0.348 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ 。由以上数据可以断定:

- (A) 水可以在汞—辛醇的界面上铺展 (B) 辛醇可以在汞—水界面上铺展  
(C) 水不能在汞的表面铺展 (D) 辛醇不能在汞的表面铺展

10. 原电池在定温定压可逆条件下放电时，过程中与环境交换的热量在数值上与下列哪个量数值相等：

- (A)  $\Delta_r H_m$                       (B) 零                      (C)  $T\Delta_r S_m$                       (D)  $\Delta_r G_m$

11. 在等温等压下，当反应的  $\Delta_r G^\ominus = 5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  时，该反应能否进行：

- (A) 能正向自发进行                      (B) 不能判断  
(C) 能逆向自发进行                      (D) 不能进行

12. 反应  $\text{A(g)} + 2\text{B(g)} \longrightarrow 2\text{D(g)}$  的速率方程为  $v = kc(\text{A})c^2(\text{B})$ ，若使密闭的反应容器增大一倍，则反应速率为原来的：

- (A) 8 倍                      (B) 6 倍                      (C) 1/8                      (D) 1/6

13. 某反应的速率常数  $k = 0.214 \text{ min}^{-1}$ ，反应物浓度从  $0.21 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  变到  $0.14 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的时间为  $t_1$ ，从  $0.12 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  变到  $0.08 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的时间为  $t_2$ 。则  $t_1 : t_2$  等于：

- (A) 0.57                      (B) 0.75                      (C) 1                      (D) 1.75

14. 在一个连串反应  $A \rightarrow B \rightarrow C$  中, 如果需要的是中间产物 B, 则为得其最高产率应当:

- (A) 增大反应物 A 的浓度      (B) 增大反应的速率  
(C) 控制适当的反应温度      (D) 控制适当的反应时间

15. 某系统存在  $C(s)$ 、 $H_2O(g)$ 、 $CO(g)$ 、 $CO_2(g)$ 、 $H_2(g)$  五种物质, 相互建立了下述三个平衡:



则该系统的独立组分数为:

- (A) 4      (B) 3      (C) 2      (D) 1

## 二、填空题（每空 2 分，共 60 分）

1. 298 K, 101.325 kPa 下, 1.00 mol 甲苯与 1.00 mol 苯混合形成理想溶液, 混合过程的  $\Delta_{\text{mix}}H$  = \_\_\_\_\_,  $\Delta_{\text{mix}}S$  = \_\_\_\_\_。

2. 有个学生对理想气体的某个公式记得不太真切了, 他只模糊地记得是  $(\partial S/\partial X)_Y = -nR/p$ , 按你的看法, 这个公式的正确表达式中,  $X$  应为 \_\_\_\_\_,  $Y$  应为 \_\_\_\_\_。

3. 汞在 100 kPa 的熔点是 234.28 K, 已知  $\Delta_{\text{f}}^{\text{H}}_{\text{m}} = 2.367 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 液体汞和过冷液体汞的

$C_{\text{p,m}}^{\text{e}} = 28.28 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 并认为它是常数, 且  $S_{\text{m}}^{\text{e}}(\text{Hg, l, 223.15 K}) = 69.210 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。将 1

mol 223.15 K、100 kPa 的过冷液体汞, 经绝热等压过程变为 234.28 K 的液体汞与固体汞的

平衡体系, 则 1mol 汞体系由始态到终态的  $\Delta H$  = \_\_\_\_\_;  $\Delta G$  = \_\_\_\_\_;

$\Delta S$  = \_\_\_\_\_; 液体汞变为固体汞的量为 \_\_\_\_\_; 可以用 \_\_\_\_\_ 判

据来判断上述过程是否是可逆过程: \_\_\_\_\_ (填“是”或者“不是”)。

4. 电池  $\text{Ag(s)}|\text{Ag}^+(a_1=0.090)||\text{Ag}^+(a_2=0.072)|\text{Ag(s)}$  在 25 °C 时的电动势  $E$  = \_\_\_\_\_ V。

5. 已知电池  $\text{Pt}|\text{H}_2(p^\ominus)|\text{H}_2\text{SO}_4(b=0.01\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})|\text{O}_2(p^\ominus)|\text{Pt}$  在 298.15 K 时的电动势  $E=1.229\text{ V}$ ,

液态水的  $\Delta_f H_m^\ominus(298.15\text{K}) = -285.84\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 则该电池所对应的电池反应为

\_\_\_\_\_ ; 电池电动势的温度系数为 \_\_\_\_\_ ; 所对应电池反应的  $\Delta_r H_m$  为 \_\_\_\_\_ ; 所对应电池反应的  $\Delta_r G_m$  为 \_\_\_\_\_ ; 所对应电池反应的  $\Delta_r S_m$  为 \_\_\_\_\_。

6. 氯仿 (1) 和丙酮 (2) 形成非理想液体混合物, 在  $T$  时, 测得总蒸气压为 29398 Pa, 蒸气中丙酮的物质的量分数  $y_2=0.818$  (设蒸气可看成理想气体), 而该温度下纯氯仿的饱和蒸气压为 29571 Pa, 则在溶液中氯仿的活度为 \_\_\_\_\_ ; 活度的标准态为 \_\_\_\_\_。

7. 已知反应  $2\text{NH}_3(\text{g}) = \text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$  在某恒定温度下, 标准平衡常数为 0.25, 那么, 在此条件下, 氨的合成反应  $(1/2)\text{N}_2(\text{g}) + (3/2)\text{H}_2(\text{g}) = \text{NH}_3(\text{g})$  的标准平衡常数为: \_\_\_\_\_。

8. 在  $T, p$  时, 理想气体反应  $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) = \text{H}_2(\text{g}) + \text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$  的  $K_c/K_x$  为\_\_\_\_\_。

↵

9. 已知298.15 K时, 纯液体A的饱和蒸气压是纯液体B的饱和蒸气压的2倍。现将一定量的A与B混合, 平衡时分为两液相( $\alpha$ 相和 $\beta$ 相), 其组成分别为 $x_B(\alpha)=0.98$ ,  $x_B(\beta)=0.01$ 。假设二液相均可按理想稀溶液处理, 则A在 $\alpha$ 相的亨利系数与B在 $\beta$ 相中亨利系数之比为\_\_\_\_\_。

↵

10. 已知20℃时水的表面张力为  $7.28 \times 10^{-2} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ , 在此温度和101.325 kPa下将水的表面积可逆地增大  $10 \text{ cm}^2$  时, 体系的  $\Delta G$  等于\_\_\_\_\_。

↵

11. 298 K 时, 乙醇溶液的表面张力与乙醇浓度  $c$  ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ) 符合公式:  $\sigma = \sigma^* - ac + bc^2$ , 式中  $\sigma^* = 0.0729 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ,  $a = 5.00 \times 10^{-7} \text{ N} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $b = 2.00 \times 10^{-10} \text{ N} \cdot \text{m}^5 \cdot \text{mol}^{-2}$ , 则乙醇溶液浓度为  $5.00 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时表面层的吸附量为\_\_\_\_\_。

↵

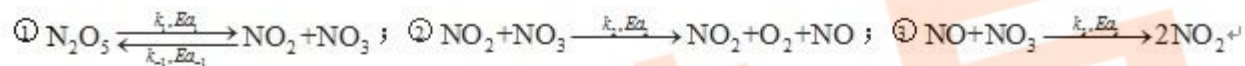
12. 已知298 K时NO(g) 的标准摩尔生成焓为  $90.37 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\text{N}_2(\text{g})$ ,  $\text{O}_2(\text{g})$  及NO(g)的摩尔熵分别为191.61, 205.139 和  $210.761 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。有人在天空雷电过后测得有NO(g) 产生, 设NO(g) 生成反应的  $\Delta_r C_{p,m} = 0$ , 估计雷电发生处的最低温度为\_\_\_\_\_。

↵

13. 某二级反应  $2\text{A} \rightarrow \text{P}$ ,  $k = 0.1 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $c_0 = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 当反应速率降低为  $1/9$  时, 所需时间 \_\_\_\_\_。

↵

14.  $\text{N}_2\text{O}_5$  分解反应的机理如下：



其中， $\text{NO}_3$  和  $\text{NO}$  是活泼的中间物。当用  $\text{O}_2$  的生成速率表示反应速率时，

- (1) 采用稳态近似法求得其反应速率为\_\_\_\_\_；
- (2) 设反应②为决速步，反应①为快平衡，则用平衡假求得其反应速率为\_\_\_\_\_；
- (3) 若  $k_1 \gg k_2$ ，则复合反应活化能  $E_a$  与基元反应活化能间的关系式\_\_\_\_\_。

15. 在温度  $T$ ，实验测得某化合物在溶液中分解的数据

|                                     |      |      |      |
|-------------------------------------|------|------|------|
| $c_0/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ | 0.50 | 1.10 | 2.48 |
| $t_{1/2}/\text{s}$                  | 4280 | 885  | 174  |

则该化合物分解反应级数为\_\_\_\_\_。

16. 硫酸与水可形成  $\text{H}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  和  $\text{H}_2\text{SO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  三种水合物，问在

101.325 kPa 的压力下能与硫酸水溶液、冰平衡共存的硫酸水合物最多可有\_\_\_\_\_种。

### 三、计算题（每题15分）

1.  $1\text{ mol H}_2(\text{g})$  从  $100\text{ K}$ ,  $4.1\text{ dm}^3$  加热到  $600\text{ K}$ ,  $49.2\text{ dm}^3$ , 若此过程是将气体置于  $750\text{ K}$  的恒温炉中, 让其反抗恒定外压  $100\text{ kPa}$  的方式进行。以氢气为体系, 计算体系的  $Q$ 、 $W$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta S$ 、 $\Delta A$  以及环境的熵变值。已知  $\text{H}_2$  的规定熵值  $S_m^\ominus(298\text{ K})=130.6\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ , 假设气体符合理想气体性质, 在此温度区间内摩尔等容热容为常数:  $20.83\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

2. 原子能工业中生产  $\text{U}^{235}$  的工艺路线是: 先将从矿中得到的  $\text{UO}_2(\text{s})$  转化为  $\text{UF}_4(\text{l})$ , 再转化为  $\text{UF}_6(\text{g})$ , 利用  $\text{U}^{235}\text{F}_6(\text{g})$  和  $\text{U}^{238}\text{F}_6(\text{g})$  的扩散速度不同富集  $\text{U}^{235}$ 。其中对于  $\text{UO}_2(\text{s})$  转化为  $\text{UF}_4(\text{l})$  的过程, 曾设想利用反应  $\text{UO}_2(\text{s}) + 2\text{F}_2(\text{g}) = \text{UF}_4(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$  来实现, 但转化率极低。后改为在反应系统中加入固态的碳(C), 利用产物中  $\text{CO}(\text{g})$  的生成使得  $\text{UF}_4(\text{l})$  的收率得以极大提高。已知  $298\text{ K}$  时  $\Delta_f G_m^\ominus(\text{CO}, \text{g}) = -137.168\text{ kJ mol}^{-1}$ 。试分析原因并估算后一种工艺中的标准平衡常数比前一种工艺中的标准平衡常数提高的数量级。

3. 物质 A 和 B 能形成稳定化合物（或称之为相合熔点化合物）AB，且 A、B、AB 在固态时完全不互溶，A、AB、B 的熔点分别为  $200^{\circ}\text{C}$ 、 $300^{\circ}\text{C}$ 、 $400^{\circ}\text{C}$ 。A 与 AB 形成的低共熔点温度为  $150^{\circ}\text{C}$ ，组成  $x_{B,E_1} = 0.20$ ；AB 与 B 形成的低共熔点温度为  $250^{\circ}\text{C}$ ，组成

$$x_{B,E_2} = 0.80。$$

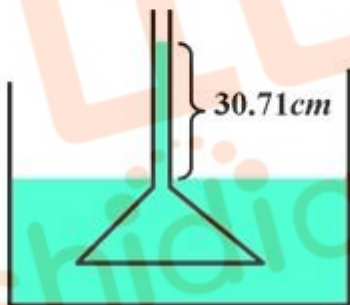
(1) 画出物质 A 和 B 所组成系统的熔点-组成( $t-x_B$ )图；

(2) 画出下列两条步冷曲线：组成  $x_B=0.1$  的系统从  $200^{\circ}\text{C}$  冷却到  $100^{\circ}\text{C}$ ，及组成  $x_B=0.50$  的系统从  $400^{\circ}\text{C}$  冷却到  $200^{\circ}\text{C}$ ；

(3) 写出  $8.0\text{ mol B}$  和  $12.0\text{ mol A}$  组成的混合体系冷却到无限接近  $150^{\circ}\text{C}$  时所存在的相态名称，各相中物质的量是多少？



4. 一个带有毛细管颈的漏斗，其底部装有半透膜，内盛浓度为  $1.000 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的稀硬酯酸钠水溶液。若溶液的表面张力  $\sigma = \sigma^* - bc$ ，其中  $\sigma^*$  是纯水的表面张力  $\sigma^* = 0.07288 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ， $b$  为常数， $b = 19.62 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$ ， $c$  为溶液浓度。298.15 K 时将此漏斗缓慢地插入盛水的烧杯中，测得毛细管颈内液柱超出水面 30.71 cm 时达成平衡。若将此毛细管插入水中，液面上升多少？



# 北 京 科 技 大 学

## 2012 年硕士学位研究生入学考试试题

### 一、单项选择题（每题 2 分，共 30 分）

1. 一定量的物质在绝热刚性容器中，发生一个放热的分子数增加的化学反应，则下列物理量正确的一组是：\_\_\_\_\_

- (A)  $Q > 0, W > 0, U > 0$  (B)  $Q = 0, W = 0, U > 0$   
(C)  $Q = 0, W = 0, U = 0$  (D)  $Q < 0, W > 0, U < 0$

2. 一定量的某理想气体从始态经向真空自由膨胀到达终态，可用下列哪个热力学判据来判断该过程的自发性：\_\_\_\_\_

- (A)  $\Delta A$  (B)  $\Delta G$  (C)  $\Delta S$  (D)  $\Delta U$

3. 对不做非体积功、封闭的单组分均相系统，其  $(\frac{\partial G}{\partial p})_T$  的值应是：\_\_\_\_\_

- (A)  $< 0$  (B)  $> 0$  (C)  $= 0$  (D) 无法判断

4. 已知温度为  $117^{\circ}\text{C}$ ~ $237^{\circ}\text{C}$  区间内甲醇脱氧反应的标准平衡常数与温度的关系如下:  $\ln K^{\ominus} = -10593.8/(T/\text{K}) + 6.470$ , 那么该反应在此温度区间的  $\Delta_r H_m^{\ominus}$  为: \_

(A)  $-88.08 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

(B)  $88.08 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

(C)  $-38.25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

(D)  $38.25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

5. 放热反应  $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{NO}_2(\text{g})$  达平衡后, 若分别采取①增加压力; ②减少  $\text{NO}_2$  的分压; ③增加  $\text{O}_2$  分压; ④升高温度; ⑤加入催化剂, 一定能使平衡向产物方向移动的是: \_\_\_\_

(A) ①②③

(B) ②③④

(C) ③④⑤

(D) ①②⑤



6. 含有非挥发性溶质 B 的水溶液, 在 101325 Pa、270.15 K 时开始析出冰。已知水的凝固点下降系数  $K_f = 1.86 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 沸点上升系数  $K_b = 0.52 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

那么该溶液的正常沸点是: \_\_\_\_\_

(A) 370.84 K

(B) 372.31 K

(C) 373.99 K

(D) 376.99 K

7. 已知 298.15K 时, 纯液体 A 的饱和蒸气压是纯液体 B 的饱和蒸气压的 2 倍。

现将一定量的 A 与 B 混合, 平衡时分为两液相 ( $\alpha$ 相和 $\beta$ 相), 其组成分别为

$x_B(\alpha) = 0.98$ ,  $x_B(\beta) = 0.01$ 。假设二液相均可按理想稀溶液处理, 则 A 在 $\alpha$ 相的亨利

系数与 B 在 $\beta$ 相中的亨利系数之比=\_\_\_\_\_

(A) 1.01

(B) 2.01

(C) 0.01

(D) 0.99

8. 水的三相点处自由度=\_\_\_\_\_

(A) 1

(B) 2

(C) 3

(D) 0

9. 若某电池反应的  $\Delta_r C_{p,m} = 0$ ，则以下说法中不正确的是：\_\_\_\_\_

- (A) 该电池反应的  $\Delta_r H_m^\ominus$  不随温度变化
- (B) 该电池反应的  $\Delta_r S_m^\ominus$  不随温度变化
- (C) 该电池的电动势不随温度变化
- (D) 该电池电动势的温度系数不随温度变化

10. 若某电池反应的热效应是负值，那么该电池进行可逆工作时，与环境交换的热为：\_\_\_\_\_

- (A) 放热
- (B) 吸热
- (C) 为零
- (D) 无法确定

11. 某反应进行时，反应物浓度与时间成线性关系，则此反应的半衰期与反应物初始浓度的关系是：\_\_\_\_\_

- (A) 成正比
- (B) 成反比
- (C) 平方成反比
- (D) 无关

12. 有两个反应活化能不相同的化学反应, 其中  $E_{a2} > E_{a1}$ , 若在相同的升温范围内升温, 则: \_\_\_\_\_

(A)  $\frac{d \ln k_2}{dT} > \frac{d \ln k_1}{dT}$  (B)  $\frac{d \ln k_2}{dT} < \frac{d \ln k_1}{dT}$

(C)  $\frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{d \ln k_1}{dT}$  (D)  $\frac{dk_2}{dT} > \frac{dk_1}{dT}$

13. 下列说法中不正确的是: \_\_\_\_\_

- (A) 液面都有界面张力
- (B) 平面液体没有附加压力
- (C) 弯曲液面表面张力的方向指向曲率中心
- (D) 弯曲液面的附加压力指向曲率中心



14. 用同一滴管在同一条件下分别滴下同体积的三种液体：水、氯化钠水溶液、戊醇水溶液，则它们的滴数为：\_\_\_\_\_。

- (A) 一样多
- (B) 水的最多，戊醇水溶液最少
- (C) 氯化钠水溶液最多，戊醇水溶液最少
- (D) 戊醇水溶液最多，氯化钠水溶液最少

15. 设水在某玻璃毛细管内上升的高度为  $h$ ，若此毛细管被折断，露在水面以上的长度是  $h/2$ ，则水在毛细管上升到  $h/2$  以后，将\_\_\_\_\_：

- (A) 不断从管中流出
- (B) 不从管中流出，管内液面曲率半径缩小到  $1/2$  倍
- (C) 不从管中流出，管内液面曲率半径增大到  $2$  倍
- (D) 不从管中流出，管内液面曲率半径不变

二、填空题（除特别标明分数外，每空 2 分，共 60 分）

1. 1 mol 某理想气体由同一始态开始，分别经(1)可逆绝热膨胀与(2)不可逆绝热膨胀至相同的终态温度，则两过程的 $\Delta U_1$ \_\_\_\_\_ $\Delta U_2$ ， $\Delta S_1$ \_\_\_\_\_ $\Delta S_2$ 。（选填 >，=， <）

2. 1 mol  $0^\circ\text{C}$ 、0.2 MPa 的某理想气体沿着  $p/V=\text{常数}$  的可逆途径到达压力为 0.4 MPa 的终态。已知该理想气体的  $C_{V,m}=(5/2)R$ ，经计算可得，该终态温度=\_\_\_\_\_K，该过程的  $W$ =\_\_\_\_\_kJ， $\Delta U$ =\_\_\_\_\_kJ， $\Delta H$ =\_\_\_\_\_kJ， $\Delta S$ =\_\_\_\_\_J·K<sup>-1</sup>。

3. 已知  $\Delta_f H_m^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}, \text{l}, 298.15 \text{ K}) = -238.57 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ；

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}, \text{g}, 298.15 \text{ K}) = -110.525 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}；$$

则反应  $\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) = \text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$  的  $\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) =$  \_\_\_\_\_ kJ·mol<sup>-1</sup>；

$\Delta_r U_m^\ominus(298.15 \text{ K}) =$  \_\_\_\_\_ kJ·mol<sup>-1</sup>。

4. 已知下列氧化物的标准摩尔生成Gibbs自由能与温度的关系为：

$$\Delta_f G_m^\theta(\text{MnO}) = (-3.849 \times 10^5 + 74.84 \text{ T/K}) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f G_m^\theta(\text{CO}) = (-1.163 \times 10^5 - 83.89 \text{ T/K}) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f G_m^\theta(\text{CO}_2) = (-3.954 \times 10^5) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

则在0.133 Pa的密闭条件下，用碳粉还原固态MnO生成纯Mn及CO(g)的最低还原温度为\_\_\_\_\_；在此温度下能否按反应方程式 $2\text{MnO(s)} + \text{C(s)} = 2\text{Mn(s)} + \text{CO}_2\text{(g)}$ 发生反应：\_\_\_\_\_（填能或不能）。

5. (a) 若反应 $\text{CaCO}_3\text{(s)} = \text{CaO(s)} + \text{CO}_2\text{(g)}$ 已达平衡，在其他条件不变的情况下将CaCO<sub>3</sub>进一步粉碎，则平衡\_\_\_\_\_移动（填向左、向右或不）。

(b) 在1000 °C时CaCO<sub>3</sub>(s)的分解压为3.871p<sup>θ</sup>，若将100 g CaCO<sub>3</sub>(s)放入一个巨大的盛有CO<sub>2</sub>(g)容器中（其中CO<sub>2</sub>压力为2.000p<sup>θ</sup>，温度为1000 °C），达平衡后CaCO<sub>3</sub>(s)的转化率为\_\_\_\_\_。

6. 某反应的反应物和产物均为气体，该反应在298.15 K时的标准平衡常数

$K^\ominus = 1$ ，反应为吸热反应。则 (1) 在298.15 K时，该反应的  $\Delta_r G_m^\ominus$  \_\_\_\_\_； (2)

在同样的标准状态下，298.15 K时该反应的  $\Delta_r S_m^\ominus$  \_\_\_\_\_； (3) 在313.15 K时

该反应的  $\Delta_r G_m^\ominus$  \_\_\_\_\_。（选填  $>0$ 、 $<0$ 或 $=0$ ）

7. 多组分多相系统的热力学基本方程 $dG=$ \_\_\_\_\_（填写与温度、压力、组成等的关系）。



8. 不同的体系，化学势表达中标准态的规定不同，请简要写出各自的标准态：↵

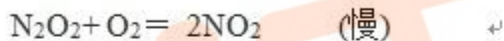
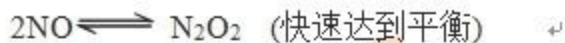
(4分)↵

| 体系↵    |     | 化学势标准态↵ |
|--------|-----|---------|
| 纯理想气体↵ |     | ↵       |
| 理想稀溶液↵ | 溶剂↵ | ↵       |
|        | 溶质↵ | ↵       |

9. 物理化学中引入理想气体和理想溶液的概念，请谈谈你对它们的理解并解释其引入的意义：（限80字以内）\_\_\_\_\_。(4分)↵

10. 有一酸式氢氧燃料电池  $\text{Pt}, \text{H}_2 (p_1) | \text{H}_2\text{SO}_4 (a) | \text{O}_2 (p_2), \text{Pt}$ ，已知氧气电极在酸性条件下的标准电极电势  $E^\ominus_{(\text{H}^+/\text{O}_2, \text{Pt})} = 1.229 \text{ V}$ 。若氢气、氧气的分压均为标准大气压，在298.15 K、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 的活度  $a=0.89$ 时，则此电池电动势为\_\_\_\_\_。↵

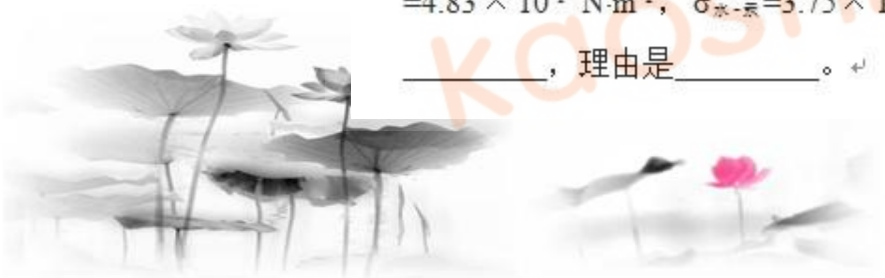
11. 若化学反应  $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$  的反应机理拟定为:



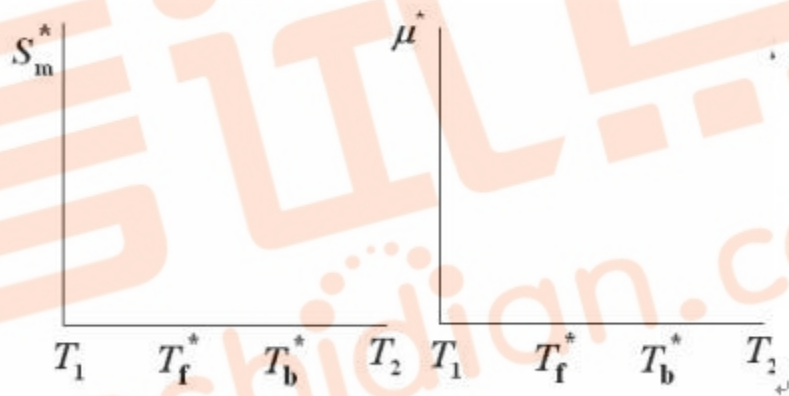
则总反应对  $\text{O}_2$  是\_\_\_\_\_级; 对  $\text{NO}$  是\_\_\_\_\_级。

12. 293.15 K时, 水的表面张力为  $72.8 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ , 密度为  $1.0 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ , 则曲率半径为  $10^{-8} \text{ m}$  的凸形液滴蒸汽压与同样曲率半径凹形液滴蒸汽压之比为\_\_\_\_\_。

13. 20 °C时, 已知水、汞的表面及界面张力数据如下:  $\sigma_{\text{水}} = 72.8 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{汞}} = 4.83 \times 10^{-1} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{水-汞}} = 3.75 \times 10^{-1} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ , 判断水能否在汞的表面上展开\_\_\_\_\_, 理由是\_\_\_\_\_。



14. 请图示出在101325 Pa压力下某固体纯物质由 $T_1$ 逐渐升温至 $T_2$ 变成气态的过程中摩尔熵 $S_m^*$ 及化学势 $\mu^*$ 随温度 $T$ 的变化情况（假设变化过程无晶型转变和无分解反应发生。）（6分）



### 三、计算题（共60分）

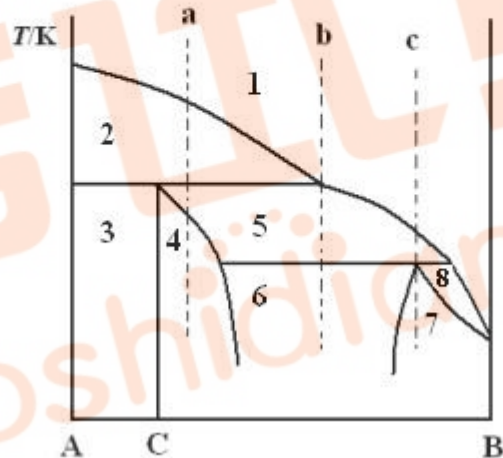
1. (18分) 在一带活塞（假定无摩擦、无质量）的容器中有氮气 0.5 mol，容器底部有一密封小瓶，瓶中有液体水 1.5 mol，整个系统的温度为 100 °C，压力为 101.3 kPa。若整个系统始终维持温度为 100 °C，压力为 101.3 kPa 的条件下，小瓶在容器中自动破碎，瓶中液体水全部蒸发为水蒸气。假设氮气和水蒸气均按理想气体处理，计算整个系统在上述过程的  $Q$ ， $W$ ， $\Delta U$ ， $\Delta H$ ， $\Delta S$ ， $\Delta A$ ， $\Delta G$ 。



2. (12分) 有如下二元凝聚系统的恒压相图，请

(1) 标出下列相图中各相区相的名称；

(2) 绘出相图中体系a、b、c的步冷曲线，并注明步冷曲线a上各线段的条件自由度、步冷曲线c上拐点处和水平线两端点处的相变化情况。



3. (16分) 已知1-1级平行反应:



假设初始时体系中只有反应物A。

实验I:  $T_1=500\text{ K}$ ,  $c_{A0}=5\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , 反应进行10 min时, 测得  $c_D=0.5\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,

$$c_F=0.25\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

实验II:  $T_2=550\text{ K}$ ,  $c_{A0}=5\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , 反应进行10 min时, 测得  $c_D=1.6\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,

$$c_F=0.4\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

(1) 分别求  $T_1$  和  $T_2$  时的反应速率系数  $k_1$  和  $k_2$  值;

(2) 求活化能  $E_{a,1}$  与  $E_{a,2}$ 。

4. (14分) 在 298.15K 时, 已知  $\text{AgBr}$  的溶度积  $K_{\text{sp}}(\text{AgBr})=4.88 \times 10^{-13}$ ,  $E^\ominus(\text{AgBr}|\text{Ag})=0.0715 \text{ V}$ ,  $E^\ominus(\text{Br}_2|\text{Br}^-)=1.065 \text{ V}$ 。

- (1) 将  $\text{AgBr(s)}$  的生成反应:  $\text{Ag(s)} + \frac{1}{2} \text{Br}_2(\text{l}) = \text{AgBr(s)}$ , 设计成原电池并写出电极反应和电池反应。求出此电池的标准电池电动势和  $\text{AgBr(s)}$  标准摩尔生成吉布斯函数;
- (2) 若 (1) 中电池在标准压力下, 电池电动势的温度系数  $(\partial E/\partial T)_p = 1 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$ , 计算该电池反应的  $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$  和可逆热  $Q_{r,m}$ ;
- (3) 计算银电极的标准电极电势  $E^\ominus(\text{Ag}^+|\text{Ag})$ , 要求写出所涉及的电池反应和电极反应。

北京科技大学  
2013 年硕士学位研究生入学考试试题

试题编号: 804 试题名称: 物理化学 A (共 8 页)

适用专业: 材料科学与工程

说明: 所有答案必须写在答题纸上, 做在试题或草稿纸上无效。

一. 单项选择题: (每题 2 分, 共 36 分)

1. 在一多组分体系中含有  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  三相, 其中  $\alpha$ 、 $\beta$  相中都含有 A 和 B 两种物质。当体系达到相平衡时, 关于 A 和 B 两种物质的化学势说法正确的是

- (A)  $\mu_A^\alpha = \mu_B^\alpha$  (B)  $\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta$  (C)  $\mu_A^\alpha = \mu_B^\beta$  (D) 无法判断

2. 将固体  $\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s})$  放入真空容器中, 恒温到 400 K,  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  按下式部分分解并达到平衡:  $\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s}) = \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ , 系统的独立组分数  $K'$  和自由度数  $f$  为

- (A)  $K'=1, f=1$  (B)  $K'=2, f=0$   
(C)  $K'=1, f=0$  (D)  $K'=3, f=1$

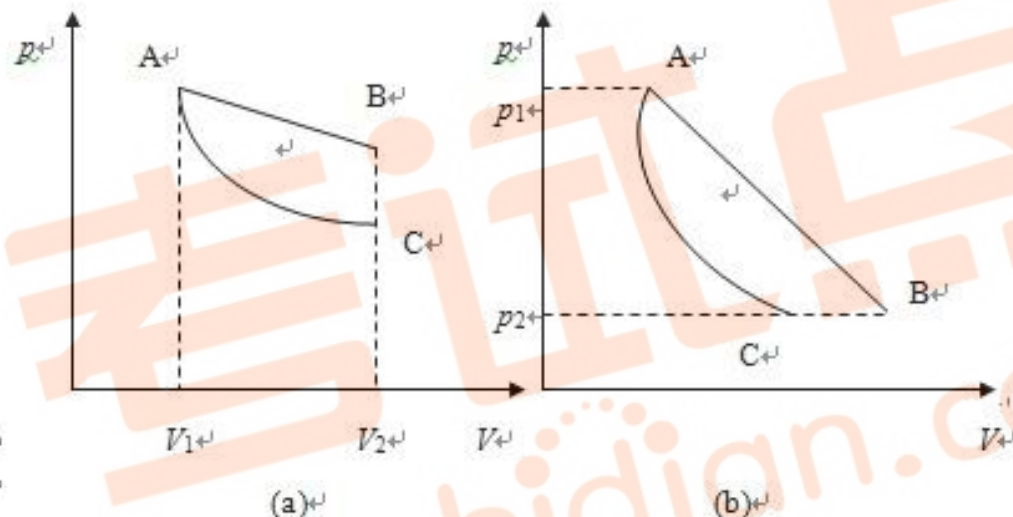
3. 已知 298K 时理想气体反应  $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) = \text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$  的  $\Delta_r H_m^\ominus$  为 41.84  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 若  $\sum \nu_i C_{p,m}(B) = 0$ , 需要增加  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$  的产率可以采取的方法是\_\_\_\_\_。

- (A) 降低温度      (B) 提高温度  
(C) 提高压力      (D) 定温定容加入惰性气体

4. 下列说法正确的是\_\_\_\_\_。

- (A) 热的物体比冷的物体温度更高, 所以物体温度升高一定从环境吸热, 而物体温度不变则与环境无热交换  
(B) 热力学能的绝对值可通过功和热的测定而得到  
(C) 在一绝热容器中, 将等量的 100 °C 水与 0 °C 冰混合, 体系最后温度将低于 50 °C  
(D) 在 101.325 kPa 下, 1 mol 100 °C 的水等温蒸发为水蒸气, 若水蒸气可视为理想气体, 那么  $\Delta U=0$ ,  $\Delta H=0$

5. 在(a)、(b)示意图中, AB 线代表等温可逆过程, AC 线代表绝热可逆过程。若从 A 点出发:



- (1) 经绝热不可逆膨胀到达  $V_2$  见图(a), 则终点将在\_\_\_\_。
- (A) C 之下 (B) B 之上 (C) B 和 C 之间 (D) 无法判断
- (2) 经绝热不可逆膨胀到达  $p_2$  见图(b), 则终点将在\_\_\_\_。
- (A) C 之左 (B) B 之右 (C) B 和 C 之间 (D) 无法判断

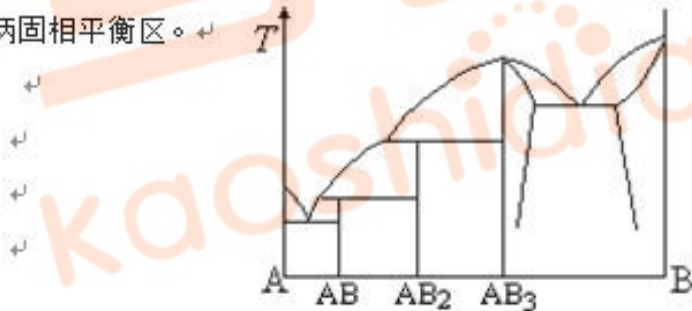
6. 下列说法正确的是\_\_\_\_。

- (A) 只有等温等压条件下才有吉布斯函数  $G$  的变化值
- (B) 过冷水凝结成冰是一自发过程，因此， $\Delta S > 0$
- (C) 在等温、等压、无其他功条件下，化学变化朝着亥姆霍兹函数  $A$  减少的方向进行
- (D) 一定量理想气体绝热恒外压膨胀至平衡， $\Delta G < 0$

7. 在一定温度下， $\text{NaCl}$  水溶液和纯水经半透膜达成渗透平衡时，该体系的自由度是\_\_\_\_。

- (A) 1
- (B) 2
- (C) 3
- (D) 4

8. A 与 B 两组分构成恒压下固相部分互溶的凝聚体系相图示意如下，共有\_\_\_\_个两固相平衡区。



9. 区域熔炼技术主要是应用于\_\_\_\_\_。

- (A) 制备低共熔混合物 (B) 提纯  
(C) 制备不稳定化合物 (D) 获得固熔体

10. 某反应的反应方程式为  $A + B \rightarrow 2P$ , 对此反应叙述正确的是\_\_\_\_\_。

- (A) 此反应为二级反应 (B) 此反应为双分子反应  
(C) 此反应为基元反应 (D) 此反应各物质间的计量关系已定

11. 对于某一连串反应  $A \rightarrow B \rightarrow C$ , 如果生产中需要的物质是中间产物B, 则为了得到中间产物B的最高产率应当\_\_\_\_\_。

- (A) 增大反应物A的浓度 (B) 增大反应速率  
(C) 提高反应温度 (D) 控制适当的反应时间

12. 某反应, 其半衰期与起始浓度成反比, 则反应完成 87.5% 的时间  $t_1$  与反应完成 50% 的时间  $t_2$  之间的关系是\_\_\_\_\_。

- (A)  $t_1 = 2t_2$  (B)  $t_1 = 4t_2$  (C)  $t_1 = 7t_2$  (D)  $t_1 = 5t_2$

13. 一般情况下, 大多数物质的表面张力与温度的关系是\_\_\_\_\_。

- (A) 温度升高表面张力降低 (B) 温度升高表面张力增加  
(C) 温度对表面张力没有影响 (D) 不能确定

14. 最能准确说明附加压力产生原因的是\_\_\_\_\_。

- (A) 由于存在表面
- (B) 由于在表面上存在表面张力  $\sigma$
- (C) 由于表面张力  $\sigma$  的存在，在弯曲表面两边压力不同
- (D) 表面分子和内部分子受力不均匀

15. 接触角是指\_\_\_\_\_。

- (A)  $\sigma_{\text{气-液}}$  经过液体与  $\sigma_{\text{固-液}}$  之间的夹角
- (B)  $\sigma_{\text{气-液}}$  经过气相与  $\sigma_{\text{固-液}}$  之间的夹角
- (C)  $\sigma_{\text{固-液}}$  经过固相与  $\sigma_{\text{气-液}}$  之间的夹角
- (D)  $\sigma_{\text{气-液}}$  经过气相和固相与  $\sigma_{\text{固-液}}$  之间的夹角

16. 对于同一电解质的水溶液，当其浓度逐渐增加时，以下何种性质将随之增加\_\_\_\_\_。

- (A) 在稀溶液范围内的电导率
- (B) 摩尔电导率
- (C) 电解质的离子平均活度系数
- (D) 离子淌度

17. 电解水产生氧气和氢气时, 若外电路通过了  $0.4 \text{ mol}$  的电子, 则\_\_\_\_\_。

- (A) 阳极产生  $0.2 \text{ mol}$  的氧气
- (B) 阴极产生  $0.2 \text{ mol}$  的氧气
- (C) 阳极产生  $0.2 \text{ mol}$  的氢气
- (D) 阴极产生  $0.2 \text{ mol}$  的氢气

18. 在  $25^\circ\text{C}$  时, 电池  $\text{Pb(Hg)}(a_1) | \text{Pb(NO}_3)_2(a_2) | \text{Pb(Hg)}(a_2)$  中  $a_1 > a_2$ , 则其电动势  $E$ \_\_\_\_\_。

- (A)  $>0$
- (B)  $<0$
- (C)  $=0$
- (D) 无法确定



## 二、填空题（每空 2 分，共 54 分）

1. 1 mol 100 °C、101325 Pa 的水向真空蒸发 100 °C、101325 Pa 的水蒸气。此过程的  $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$ ,  $p\Delta V = W$ 。而此过程的  $W=0$ ，所以上述过程的  $\Delta H = \Delta U$ ，此结论对吗？为什么？\_\_\_\_\_。

2. 根据  $dG = -SdT + Vdp$ ，对任意等温等压过程  $dT=0$ ， $dp=0$ ，则  $dG$  一定为零。此结论对吗？为什么？\_\_\_\_\_。

3. 有一绝热、具有恒定体积的容器，中间用导热隔板将容器分为体积相同的两部分，分别充以  $N_2(g)$  和  $O_2(g)$ ，如下图。若视气体为理想气体，则  $N_2(g)$  和  $O_2(g)$  构成的体系达到热平衡时的  $\Delta S = \underline{\hspace{2cm}} J \cdot K^{-1}$ 。达热平衡后将隔板抽去，两种气体进行混合，求达到新平衡时体系的  $\Delta S = \underline{\hspace{2cm}} J \cdot K^{-1}$ 。

|             |             |
|-------------|-------------|
| 1 mol $N_2$ | 1 mol $O_2$ |
| 293 K       | 283 K       |

4. 已知 25°C 时，水的标准摩尔生成吉布斯自由能为  $-237.19 kJ \cdot mol^{-1}$ 。在 25°C、100 kPa 下，用 2.200 V 的直流电使 1 mol 水电解成 100 kPa 的氢气和 100 kPa 的氧气，放热 139 kJ，该反应的摩尔熵变为\_\_\_\_\_。

5. 下列四种状态的水, 化学势大小排列关系是\_\_\_\_\_。

(1) 373.15 K, 101325 Pa 液态水的化学势  $\mu_l$ ;

(2) 373.15 K, 101325 Pa 水蒸气的化学势  $\mu_g$ ;

(3) 373.15 K, 303975 Pa 液态水的化学势  $\mu_l$ ;

(4) 373.15 K, 303975 Pa 水蒸气的化学势  $\mu_g$ 。

6. 在 308.15 K, 某有机液体 (1) 和某有机液体 (2) 组成二组分溶液, 该溶液的蒸气压  $p$  与液相组成  $x$ 、气相组成  $y$  之间的关系由实验测得, 列表如下:

|               |        |        |        |        |        |        |        |
|---------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $x_2$         | 0.0000 | 0.0100 | 0.0500 | 0.2000 | 0.4000 | 0.5000 | 1.0000 |
| $y_2$         | 0.0000 | 0.0414 | 0.2000 | 0.5754 | 0.7446 | 0.7858 | 1.0000 |
| $p/\text{Pa}$ | 13706  | 14159  | 16212  | 25358  | 34291  | 36930  | 39343  |

假定蒸气为理想气体, 当有机液体 (1) 在溶液中的摩尔分数为 0.6 时, 若以纯液体 (1) 为标准态, 则有机液体 (1) 活度为\_\_\_\_; 有机液体 (1) 的活度系数为\_\_\_\_; 以假想的纯物质有机液体 (2) 为标准态, 则有机液体 (2) 的活度为\_\_\_\_\_。

7. 在 200~400 K 温度范围内, 反应  $\text{NH}_4\text{Cl(s)} = \text{NH}_3\text{(g)} + \text{HCl(g)}$  的标准平衡常数

与  $T$  的关系为:  $\ln K^\ominus = 16.2 - \frac{9127}{T/\text{K}}$ , 计算 300 K 时, 该反应的  $\Delta_r G_m^\ominus$

为\_\_\_\_  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_r S_m^\ominus$  为\_\_\_\_  $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。(假设上述反应的焓变随反应温度的变化可以忽略。)

8. 固态氨和液态氨的饱和蒸汽压与温度的关系分别为：

$$\ln(p/\text{Pa})=27.92-3754/(T/\text{K})$$

$$\ln(p/\text{Pa})=24.38-3063/(T/\text{K})$$

则氨三相点的压力为\_\_\_\_\_；氨的汽化热\_\_\_\_\_和熔化热\_\_\_\_\_。

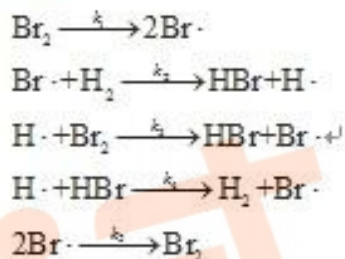
9. 在 298K 时，下列反应可以进行到底： $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})+\text{NO}(\text{g})\rightarrow 3\text{NO}_2(\text{g})$ 。当反应物的初始压力  $p(\text{N}_2\text{O}_5)=133.4\text{ Pa}$ 、 $p(\text{NO})=13.34\text{ Pa}$  时，作  $\lg p(\text{N}_2\text{O}_5/\text{Pa})\sim t$  图得一直线，相应的半衰期为 2.0 h。当  $\text{N}_2\text{O}_5$  和  $\text{NO}$  的初始压力均为 6.67 kPa 时，测得下列实验数据：

|                |       |       |       |
|----------------|-------|-------|-------|
| $p/\text{kPa}$ | 13.34 | 15.30 | 16.68 |
| $t/\text{h}$   | 0     | 1     | 2     |

若反应的速率方程可表示为  $v=k\cdot p_{\text{N}_2\text{O}_5}^x\cdot p_{\text{NO}}^y$ ，则  $k=_____$ ， $y=_____$ 。



10. 对于反应  $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2 \text{HBr}$ , 有人提出了如下包含五个基元反应的机理:



根据上述反应机理, 建立  $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2 \text{HBr}$  的反应速率方程, 为

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \quad \circ$$

11.  $20^\circ\text{C}$  时水的表面张力为  $72.75 \times 10^{-3} \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ , 在该温度下使水的表面积增大  $4 \text{ cm}^2$ , 则此过程的  $\Delta G = \quad \circ$

12. 在通常情况下,  $T_p$  一定时, 气体被固体表面吸附的过程其熵变  $\Delta S \quad 0$ , 焓变  $\Delta H \quad 0$ . (选填  $>$ ,  $=$ ,  $<$ )

13. 定温下某溶液的表面张力随浓度增大而减小, 则该溶液的单位界面过剩里  $\quad 0$ . (选填  $>$ ,  $=$ ,  $<$ )

14. 25 °C时乙醇水溶液的表面张力与溶液中乙醇的浓度 $c$ (单位 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ )的关系为:  $\sigma/(\text{mN}\cdot\text{m}^{-1})=72.0-0.5(c/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})+0.2(c/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})^2$

计算当 $c=0.600\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 时,  $\sigma$

(1) 乙醇在溶液表面的单位界面过剩量 $\Gamma=\underline{\hspace{2cm}}\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$ ;  $\sigma$

(2) 将半径为 $1.00\times 10^{-3}\text{m}$ 的毛细管插入溶液, 毛细管中液面的高度 $h=\underline{\hspace{2cm}}\text{m}$ 。假设乙醇溶液完全润湿毛细管, 溶液密度 $\rho=0.986\times 10^3\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ,  $g=9.80\text{N}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

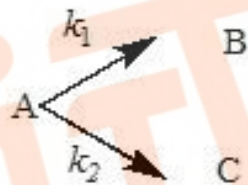
15. 请叙述热力学第三定律, 并就所能解决的问题予以简要说明。

16. 离子的极限摩尔电导率 $\Lambda_m^\infty(\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+})$ 及 $\Lambda_m^\infty(\text{Br}^-)$ 分别为  $59.4\times 10^{-4}$  与  $78.4\times 10^{-4}\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ , 则 $\Lambda_{\text{CaBr}_2}^\infty=\underline{\hspace{2cm}}\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

17. 质量摩尔浓度为 $b$ 的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 水溶液的离子强度是。

### 三、计算题（每小题15分，共60分）

1. 反应物 A 发生如下反应，能同时生成主产物 B 以及副产物 C，反应均为一级：



已知  $k_1/s = 1.20 \times 10^3 \exp(-\frac{10825}{T/K})$ ； $k_2/s = 8.90 \exp(-\frac{9622.3}{T/K})$ 。

请问：

- (1) 反应的活化能  $E_1$  和  $E_2$  分别是多少？
- (2) 使产品中 B 含量大于 90.0%（摩尔百分含量）时所需的反应温度？
- (3) 通过计算说明可否得到含 B 为 99.5%（摩尔百分含量）的产品。如果不能得到，请计算产品中 B 的理论最大含量。

2. 已知 298 K 时, 电池  $\text{Pt}, \text{H}_2(p^\ominus) \mid \text{NaOH}(a) \mid \text{HgO}(\text{s}), \text{Hg}(\text{l})$  的电动势  $E=0.9265\text{V}$ , 水的标准生成焓  $\Delta_f H_m^\ominus = -285.81 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 并查表得 298 K 时, 下列各物质的摩尔熵值为:  $\uparrow$



| 物质 $\uparrow$  | $\text{HgO}(\text{s})\uparrow$ | $\text{O}_2(\text{g})\uparrow$ | $\text{H}_2\text{O}(\text{l})\uparrow$ | $\text{Hg}(\text{l})\uparrow$ | $\text{H}_2(\text{g})\uparrow$ |
|--|--------------------------------|--------------------------------|--|-------------------------------|--------------------------------|
| $S_m^\ominus / \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\uparrow$ | 73.22 $\uparrow$               | 205.10 $\uparrow$              | 70.08 $\uparrow$                       | 77.40 $\uparrow$              | 130.67 $\uparrow$              |



- (1) 写出该电池的电极反应和电池反应;  $\uparrow$
- (2) 计算该电池的  $\Delta_r G_m^\ominus$ ;  $\uparrow$
- (3) 计算 298 K 时  $\text{HgO}(\text{s})$  的分解压。  $\uparrow$



3. 反应  $\text{CO(g)} + \text{Cl}_2\text{(g)} = \text{COCl}_2\text{(g)}$  在 373 K 时  $K^\ominus = 1.25 \times 10^8$ 。

(1) 已知上述反应的  $\Delta_r S_m^\ominus$  (373 K) 为  $-125.52 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ，求  $\text{COCl}_2\text{(g)}$  373 K 时解离为  $\text{CO(g)}$  和  $\text{Cl}_2\text{(g)}$  反应的  $\Delta_r H_m^\ominus$  为多少？

(2) 设上述反应的  $\sum \nu_B C_{B,m} = 0$ ，且反应开始时系统中只有  $\text{COCl}_2\text{(g)}$ ，在保持系统压力为 200 kPa 的条件下，若要  $\text{COCl}_2\text{(g)}$  的解离度为 0.001，则反应温度应控制在多少？



4. 有两种物质 A、B，其熔点分别为  $1500^{\circ}\text{C}$ 、 $1700^{\circ}\text{C}$ ，且 B 在  $1400^{\circ}\text{C}$  时有一晶型转变 ( $\text{B}(\alpha) \xrightarrow{1400^{\circ}\text{C}} \text{B}(\beta)$ )。又知 A 与 B 能形成两种不稳定化合物  $\text{A}_2\text{B}$  和  $\text{AB}$ ，其中化合物  $\text{A}_2\text{B}$  于  $1200^{\circ}\text{C}$  分解得到固态纯 A 及  $x_{\text{B}}=0.38$  (B 的摩尔分数，下同) 的液态混合物，化合物  $\text{AB}$  于  $1100^{\circ}\text{C}$  时分解得到固态纯 B 及  $x_{\text{B}}=0.45$  的液态混合物。另外，该 A-B 二元系统具有一个最低共熔点 ( $x_{\text{B}}=0.40$ ,  $1000^{\circ}\text{C}$ )。

- (1) 请根据以上相平衡信息，示意画出该系统相图的大致形状；
- (2) 绘制  $x_{\text{B}}=0.36$  的样品从  $1500^{\circ}\text{C}$  冷却到  $800^{\circ}\text{C}$  的冷却曲线示意图；
- (3) 有  $1\text{ mol } x_{\text{B}}=0.20$  的混合物自熔化后开始冷却，首先析出的物质是什么？最多可得到多少该物质？

# 使用资料说明

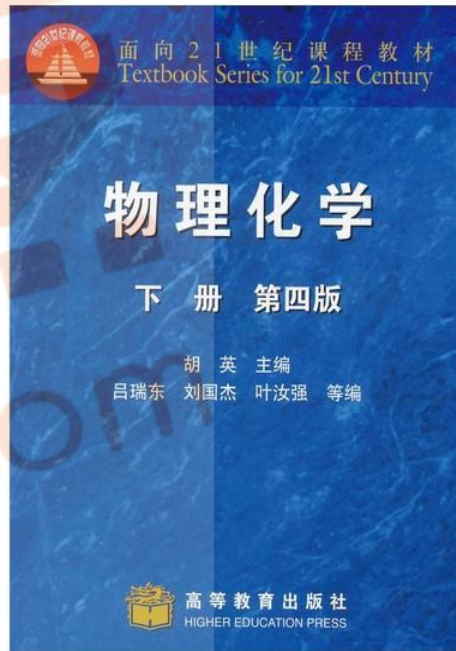
## 1、使用教材

《物理化学》上、下册

主 编：胡英

出版社：高等教育出版社

版 本：第四版



# 使用资料说明

## 2、其他资料 参考大纲

### 物理化学大纲

#### 1. 热力学第一定律

热力学的基本术语和概念：体系、环境、性质、平衡态、状态函数、热力学过程、热和功、内能、热力学第一定律的表述和数学式，功与可逆过程，等容热，等压热，焓，平均热容，真热容，等压热容，等容热容，热容与温度的关系，物质升温过程热的计算。第一定律对理想气体状态变化及物质相变过程的应用。

化学反应热效应，反应进度，等压热效应与等容热效应的关系，盖斯定律，几种基本热效应，生成热，燃烧热，溶解热，热效应与温度的关系，基尔霍夫公式及其应用。

#### 2. 热力学第二定律及热力学第三定律

自发过程的共性和热力学第二定律的叙述，熵的引入，熵的物理意义，第二定律的数学式，熵增原理，熵变判断过程的方向和限度，熵变计算（简单状态变化过程及相变过程），熵的统计意义，赫姆霍茨自由能与吉布斯自由能，定义、意义，自由能最小原理，简单状态变化和相变过程自由能变化的计算，热力学第三定律，规定熵，化学反应熵变的计算，热力学函数之间的关系及其应用。

#### 3. 化学平衡

化学反应标准 Gibbs 自由能变化的计算，Gibbs-Helmholtz 方程， $\Delta_r G_m^\circ$  与  $T$  的二项式，化学反应等温方程式的导出，意义， $\Delta_r G_m^\circ$  与  $K^\circ$  的联系式，标准平衡常数及其他形式的平衡常数，平衡常数的应用，化学反应等温方程式的应用，纯凝聚相参加的多相反应的平衡，化合物的分解压力，生成氧化物的标准 Gibbs 自由能与温度的关系图及其应用，平衡常数与温度的关系，绝对熵法求平衡常数，各种因素对平衡的影响。

#### 4. 非电解质溶液

偏摩尔量，集合公式，Gibbs-Duhem 方程，偏摩尔量的求法，相对偏摩尔量，化学势及其在化学反应、相变过程中的应用，多组分多相体系的平衡条件，理想气体的化学势。

稀溶液的气液平衡规律，Raoult 定律，Henry 定律，西华特定律，稀溶液中组元的化学势，理想溶液的定义、组元的化学势，理想溶液热力学，稀溶液的依数性，稀溶液的分配定律。

实际溶液对理想溶液的偏差，活度的引出和意义，活度的标准状态，实际溶液中组元的化学势，活度的测定方法，有溶液参加的多相化学反应等温方程式。

#### 5. 相平衡

单元系相图，水的相图，物态转变方程式，相，独立组元，自由度，相律的推导和应用。

二元系相图，热分析法绘制相图，液态完全互溶固态完全不互溶生成简单共晶的二元系，杠杆规则，固态完全互溶的二元系，液态部分互溶的二元系，固态部分互溶的二元系（共晶型，包晶型），生成化合物的二元系，组元在固态具有晶型转变，二元系相图小结，Fe-C、Fe-Cu 或 CaO-SiO<sub>2</sub> 相图分析。

#### 6. 表面现象

表面张力，表面自由能，弯曲液面的附加压力，微小颗粒的表面性质，Kelvin 公式，介安状态，润湿现象与接触角，固体对气体的吸附，物理吸附与化学吸附，Freundlich 吸附等温式，Langmuir 吸附等温式，BET 多分子层吸附理论，溶液表面的吸附，表面活性物质，Gibbs 吸附等温式，固体在溶液中的吸附。

#### 7. 化学动力学

化学反应速率的表示法，基元反应与非基元反应，反应速率与反应物浓度的关系，基元反应的质量作用定律，反应速率常数，反应级数，一级反应，二级反应，三级反应，零级反应，反应级数的测定，典型的复杂反应（对峙、平行、连串），稳态近似法和预平衡法确定速率方程，反应速率与温度的关系，Arrhenius 公式，活化能，反应速率理论简介（有效碰撞理论，过渡状态理论）。

#### 8. 电化学

电解质溶液的电导，电导率，摩尔电导率，离子独立移动定律，电导测定的应用，离子淌度与离子迁移数，电解质溶液的活度，离子平均活度，平均活度系数，离子平均活度系数与离子强度的关系。

原电池及电池符号的表示法，可逆电池，可逆电极的种类，可逆电池热力学，电动势与反应物质活度的关系，电动势产生的机理，标准氢标电极电势，标准电极电势，Nernst 方程，各类电池电动势的计算，电池电动势测定及应用。

电极的极化与超电势，产生极化的原因，原电池与电解池的极化，极化曲线的测量，氢的超电势，电解时离子析出顺序。

# 使用资料说明

## 2、其他资料 真题

### 北京科技大学 2011年硕士学位研究生入学考试试题

试题编号: 804 试题名称: 物理化学A (共5页)  
适用专业: 材料科学与工程  
说明: 所有答案必须写在答题纸上, 做在试题或草稿纸上无效。  
考试用品: 直尺、计算器、铅笔。

#### 一、单项选择题(每题2分, 共30分)

1. 下列焓变计算公式  $\Delta U = C_V \cdot \Delta T$  适用计算的是:

- (A) 理想气体恒压加热  
(B) 理想气体绝热膨胀  
(C) 恒容液体升温  
(D) 液体中的溶解过程

2. 如果两等温线的温度分别为  $T_1$ 、 $T_2$ , 1 mol 理想气体从状态 1 (231) 的  $P$  与  $V$  轴过程线 4564 的  $W$  大小关系是:

- (A)  $W_1 > W_2$  (B)  $W_1 < W_2$   
(C)  $W_1 = W_2$  (D) 无法确定

3. 凡处在孤立体系中进行的变化, 其  $\Delta U$  和  $\Delta H$  的恒一条件是:

- (A)  $\Delta U = Q$ ,  $\Delta H = 0$   
(B)  $\Delta U = Q$ ,  $\Delta H = 0$   
(C)  $\Delta U = 0$ ,  $\Delta H = 0$   
(D)  $\Delta U = 0$ ,  $\Delta H$  大于、小于或等于零不定

4. 恒压下物质温度升高时其吉布斯函数:

- (A) 上升 (B) 下降  
(C) 不变 (D) 无法确定

### 北京科技大学 2012年硕士学位研究生入学考试试题

试题编号: 804 试题名称: 物理化学A (共7页)  
适用专业: 材料科学与工程  
说明: 所有答案必须写在答题纸上, 做在试题或草稿纸上无效。

#### 一、单项选择题(每题2分, 共30分)

1. 一定量的物质在绝热刚性容器中, 发生一个放热的分子数增加的化学反应,

则下列物理量正确的一组是:

- (A)  $Q > 0$ ,  $W > 0$ ,  $U > 0$  (B)  $Q = 0$ ,  $W = 0$ ,  $U > 0$   
(C)  $Q = 0$ ,  $W = 0$ ,  $U = 0$  (D)  $Q < 0$ ,  $W > 0$ ,  $U < 0$

2. 一定量的理想气体从始态经某自由膨胀到终态, 可用下列哪个热力学判据来判断该过程的自发性:

- (A)  $\Delta A$  (B)  $\Delta G$  (C)  $\Delta S$  (D)  $\Delta U$

3. 对不能膨胀功、封闭的单组分相系统, 其  $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$  的值是:

- (A)  $< 0$  (B)  $> 0$  (C)  $= 0$  (D) 无法判断

4. 已知温度为 117°C~237°C 区间内平衡热反应的平衡常数与温度的关系如下:  $\ln K^* = -10593.5/(T/K) + 6.470$ , 那么该反应在此温度区间的  $\Delta_r H_m^\circ$  为:

- (A)  $-88.08 \text{ kJ mol}^{-1}$  (B)  $88.08 \text{ kJ mol}^{-1}$   
(C)  $-38.25 \text{ kJ mol}^{-1}$  (D)  $38.25 \text{ kJ mol}^{-1}$

5. 放热反应  $2\text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{NO}(\text{g})$  达平衡后, 若分别采取①增加压力; ②减少  $\text{NO}_2$  的分压; ③增加  $\text{O}_2$  分压; ④升高温度; ⑤加入催化剂, 一定是使平衡产物方向移动的是:

- (A) ①②③ (B) ②③④  
(C) ③④⑤ (D) ①②⑤

### 北京科技大学 2013年硕士学位研究生入学考试试题

试题编号: 804 试题名称: 物理化学A (共8页)  
适用专业: 材料科学与工程  
说明: 所有答案必须写在答题纸上, 做在试题或草稿纸上无效。

#### 一、单项选择题(每题2分, 共36分)

1. 在一多组分体系中含有  $\alpha$ 、 $\beta$  三相, 其中  $\alpha$ 、 $\beta$  相中都会有 A 和 B 两种物质, 当体系达到相平衡时, 关于 A 和 B 两种物质的化学势说法正确的是:

- (A)  $\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta$  (B)  $\mu_B^\alpha = \mu_B^\beta$  (C)  $\mu_A^\alpha = \mu_B^\beta$  (D) 无法判断

2. 将液体  $\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s})$  放入真空容器中, 加热到 400 K,  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  按下式完全分解并达到平衡:  $\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s}) = \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ , 系统的独立组分数  $K^*$  和自由度  $f$  为:

- (A)  $K^* = 1$ ,  $f = 1$  (B)  $K^* = 2$ ,  $f = 0$   
(C)  $K^* = 1$ ,  $f = 0$  (D)  $K^* = 3$ ,  $f = 1$

3. 已知 298 K 时理想气体反应  $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) = \text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$  的  $\Delta_r H_m^\circ$  为  $41.84 \text{ kJ mol}^{-1}$ , 若  $T_v, C_p(\text{g}) = 0$ , 需要增加  $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$  的产量可以采取的方法是:

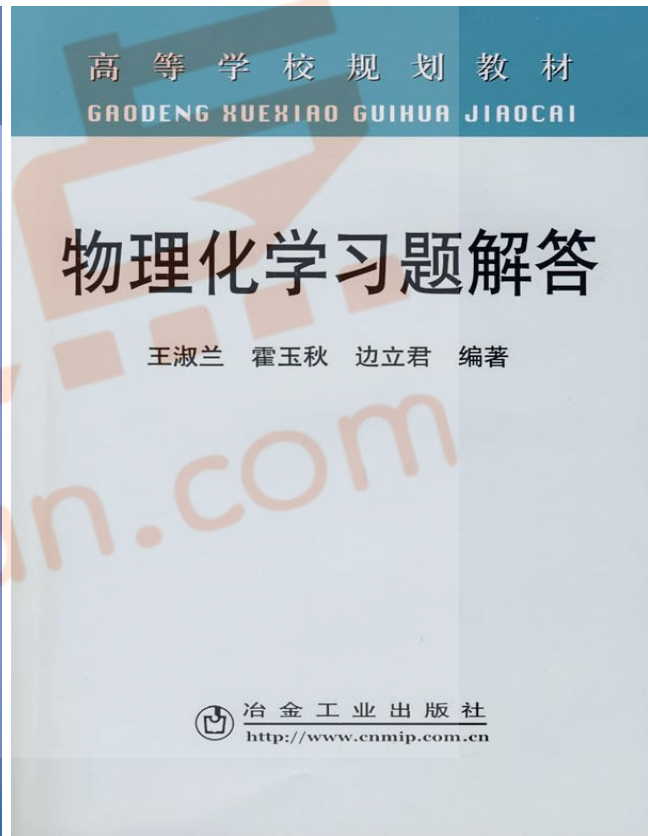
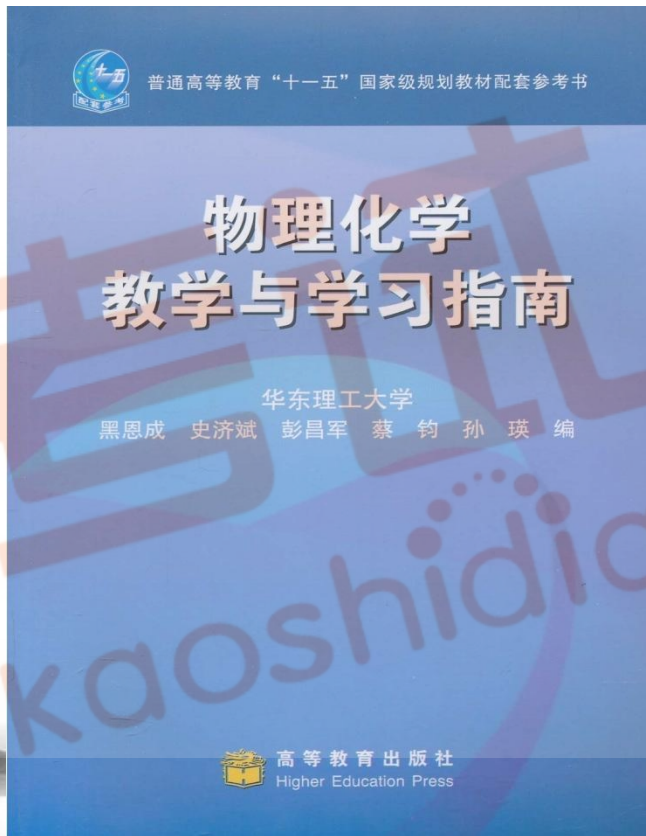
- (A) 降低温度 (B) 绝热压缩  
(C) 维持压力 (D) 绝热绝压减小惰性气体

4. 下列说法正确的是:

- (A) 热的物体比冷的物体温度更高, 所以物体温度升高一定从环境吸热, 而物体温度不变则与环境无热交换。  
(B) 热力学能的绝对值可通过热和功的测定而得到。  
(C) 在二绝热容器中, 将等量的 100 °C 水与 0 °C 冰混合, 体系最后温度将低于 50 °C。  
(D) 在 101.325 kPa 下, 1 mol 100 °C 的水等温蒸发为水蒸气, 若水蒸气可视为理想气体, 那么  $\Delta U = 0$ ,  $\Delta H = 0$ 。

# 使用资料说明

## 2、其他资料 参考书



# 使用资料说明

## 2、其他资料 习题集



# 题型考核点分析

表3 题型考点分析

| 题 型        | 必考点     | 涉及章节            |
|------------|---------|-----------------|
| 填空题<br>选择题 | 每章基本知识点 | 所有章节            |
| 计算题        | 热力学定律   | 1、2、3、4、5、16、17 |
|            | 速率问题    | 3、5、7、8         |
|            | 相图      | 4               |
|            | 电化学问题   | 3、16、17         |

# 章节知识点及题型分析

表4 章节知识点及题型分析

| 章节  | 主要知识点   | 题型       | 易考点     |
|-----|---|----------|---------|
| 平衡篇 | 1、热力学三大定律    2、多组分系统<br>3、相平衡                      4、化学平衡           | 选择、填空    | 1、2、4   |
|     |   | 计算       | 1、2、3、4 |
| 速率篇 | 反应速率  | 选择、填空、计算 |         |
| 扩展篇 | 1、界面热力学                  2、电解质溶液<br>3、电化学平衡                  4、胶体系统 | 选择、填空    | 1、2、3   |
|     |   | 计算       | 2、3     |

# 复习规划指导

- ❁ 大三下学期开始一轮复习，暑假前复习完；复习过程中每一个知识点都理解透，尤其是公式的应用条件。所有题目包括例题均自己完成，做完后再看答案。
- ❁ 暑假期间进行第二轮复习，做题库和配套练习册，或者自己找题目进行练习。
- ❁ 大四上学期开始做历年真题，严格按照考试要求来做。
- ❁ 考前两个星期，翻出所有做过的题目，看和想。

北京科技大学

## 804 物理化学A

考研命题规律分析及常考知识点精讲

### 第2讲 第一章 物质的PVT关系和热性质1

主讲：王芳

# 第一章 概述

## ❁ 本章考点：

- ❁ 物质的PVT关系和相变现象（基本概念、理想气体方程、水的相图等）
- ❁ 热力学第一定律（功、热、热力学能、焓、热容、相变焓、生成焓、燃烧焓等）



✿ 本章重点:

✿ 热力学第一定律

$$\delta W_{\text{体积}} = -F \cdot dl = -p_{\text{外}} \cdot A \cdot dl = -p_{\text{外}} dV$$

$$W_{\text{体积}} = - \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{外}} dV$$

$$\Delta U = Q + W \quad dU = \delta Q + \delta W \quad H = U + pV$$



✿ 考点一:

- ✿ 封闭系统、敞开系统、孤立系统、理想气体、水的相图

考试点  
kaoshidian.com



## 1. 理想气体状态方程式

$$pV = (m/M)RT = nRT \quad \text{或} \quad pV_m = p(V/n) = RT$$

此式适用于理想气体，近似地适用于低压的真实气体。

## 2. 道尔顿定律

$$p_B = y_B p$$

上式适用于任意气体。对于理想气体有  $p_B = n_B RT / V$



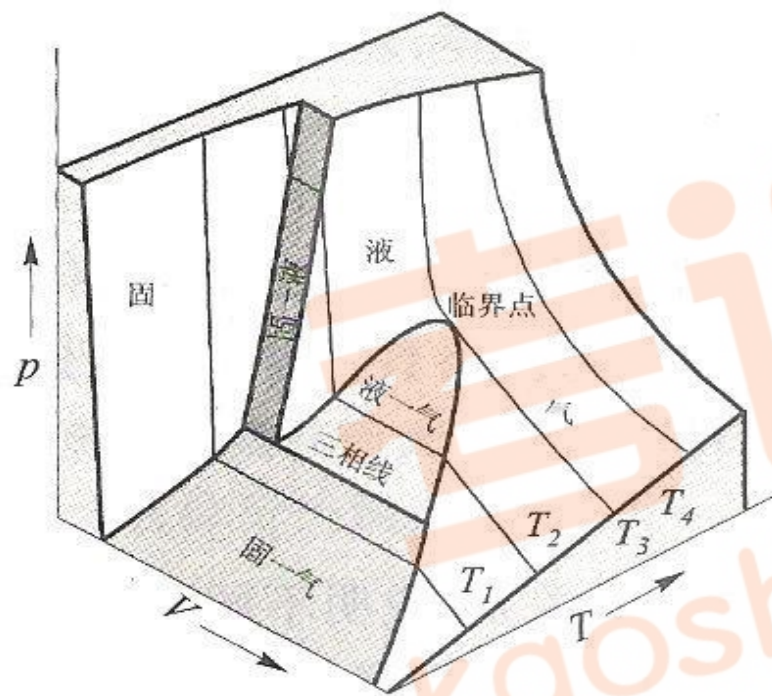


图 1 纯物质的状态图

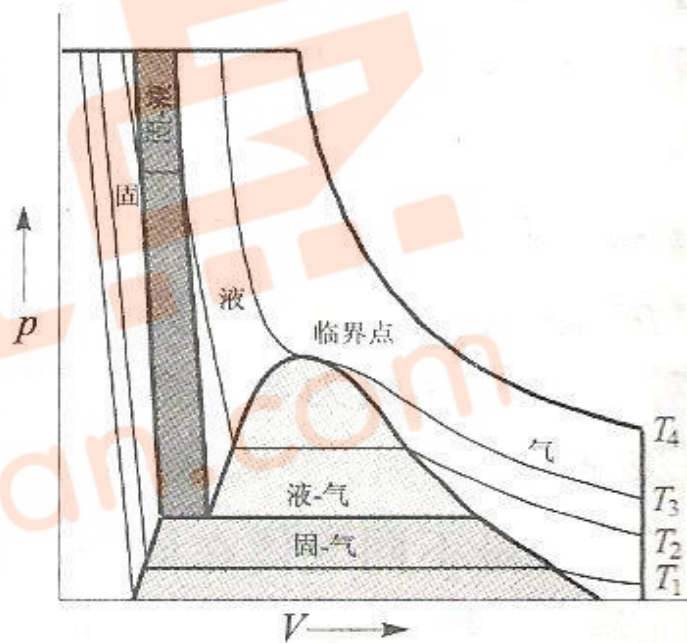
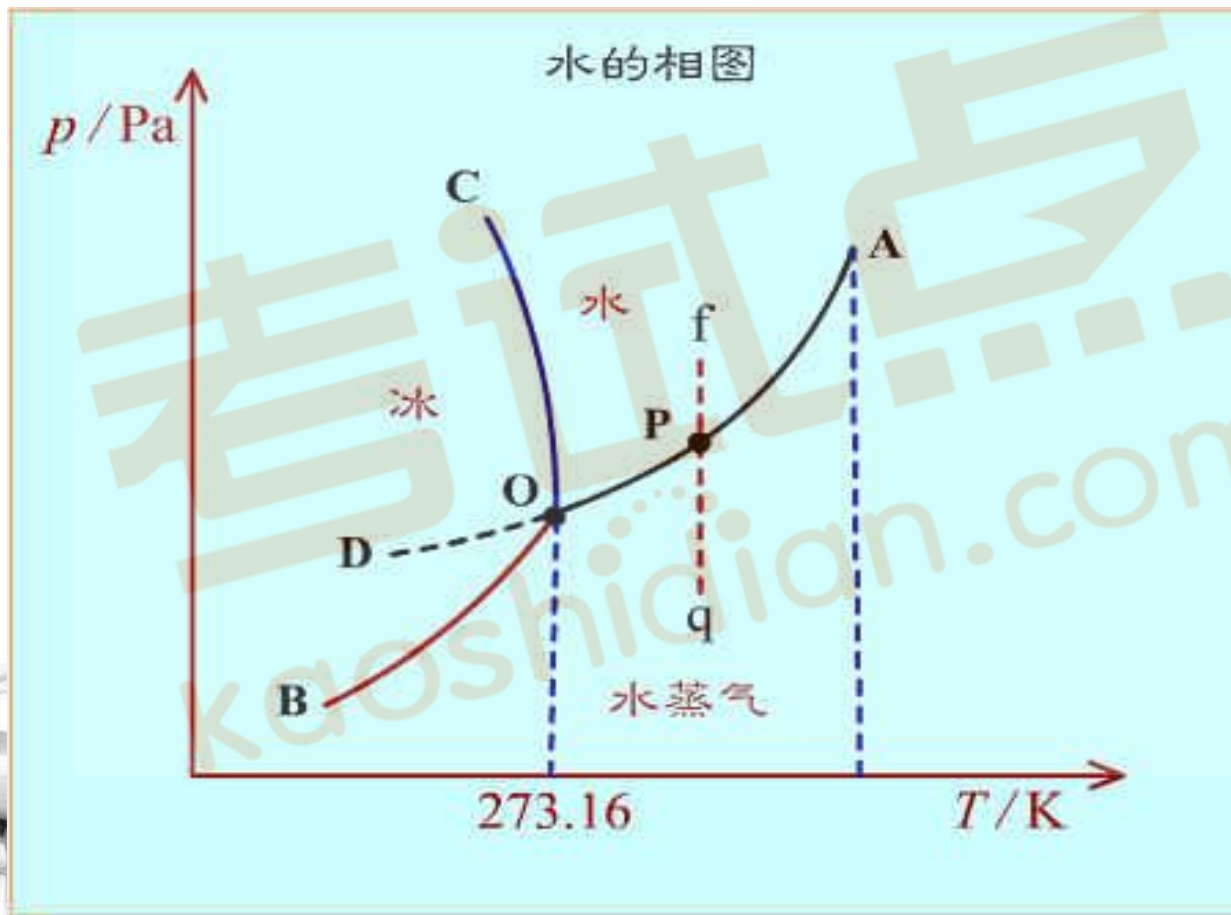


图 2 图1 中的恒温线和两相区分界线在  $pV$  平面上的投影

### 3. 水的相图



## 4. 范德华方程

$$(p + a/V_m^2)(V_m - b) = RT \quad (p + an^2/V^2)(V - nb) = nRT$$

此式适用于最高压力为几个MPa的中压范围内实际气体p, V, T, n的相互计算。

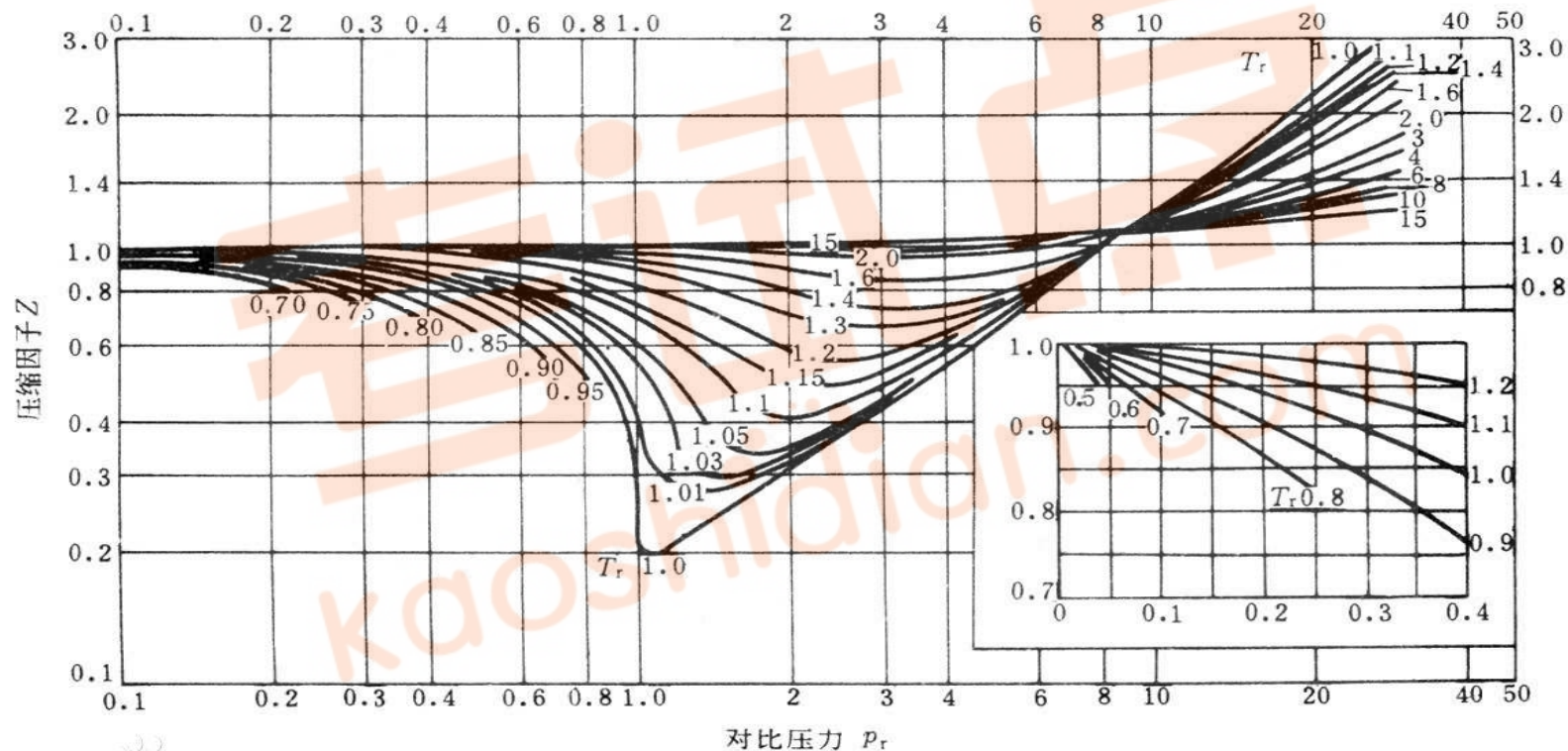
## 5. 压缩因子的定义

$$Z = pV/(nRT) = pV_m/(RT)$$

Z的量纲为一。压缩因子图可用于查找在任意条件下实际气体的压缩因子。但计算结果常产生较大的误差，只适用于近似计算。



## 6. 压缩因子图



华生和史密斯绘制的普遍化压缩因子图

# 北京科技大学

考试点  
kaoshidian.com

## 804 物理化学A

考研命题规律分析及常考知识点精讲

### 第3讲 物质的PVT关系和热性质（2）

主讲：王芳



www.kaoshidian.com

## 🌸 【历年真题】

🌸 例1：【2011年，选择题，3.】

🌸 凡是在孤立体系中进行的变化，其 $\Delta U$ 和 $\Delta H$ 的值一定是：

- (A)  $\Delta U > 0$  ,  $\Delta H > 0$       (B)  $\Delta U = 0$  ,  $\Delta H = 0$   
(C)  $\Delta U < 0$  ,  $\Delta H < 0$       (D)  $\Delta U = 0$  ,  $\Delta H$ 大于、小于或等于零不确定



- ❁ 例2：【2012年，填空题，9.】
- ❁ 物理化学中引入理想气体和理想溶液的概念，请谈谈你对它们的理解并解释其引入的意义：（限80字以内）\_\_\_\_\_。（4分）



✿ 例3：【2012年，选择题，8.】

✿ 水的三相点处自由度数=\_\_\_\_\_

(A) 1

(B) 2

(C) 3

(D) 0



## ❁ 【经典习题】

- ❁ 例 1. 两只容积相等的烧瓶装有氮气，烧瓶之间有细管相通。若两只烧瓶都浸在  $100^{\circ}\text{C}$  的沸水中，瓶内气体的压力为  $0.06\text{MPa}$ 。若一只烧瓶浸在  $0^{\circ}\text{C}$  的冰水混合物中，另一只仍然浸在沸水中，试求瓶内气体的压力。



✿ 例2：1mol  $N_2$ 在 $0^\circ C$ 时体积为 $70.3\text{cm}^3$ ，计算其压力，并与实验值 $40.5\text{MPa}$ 比较：

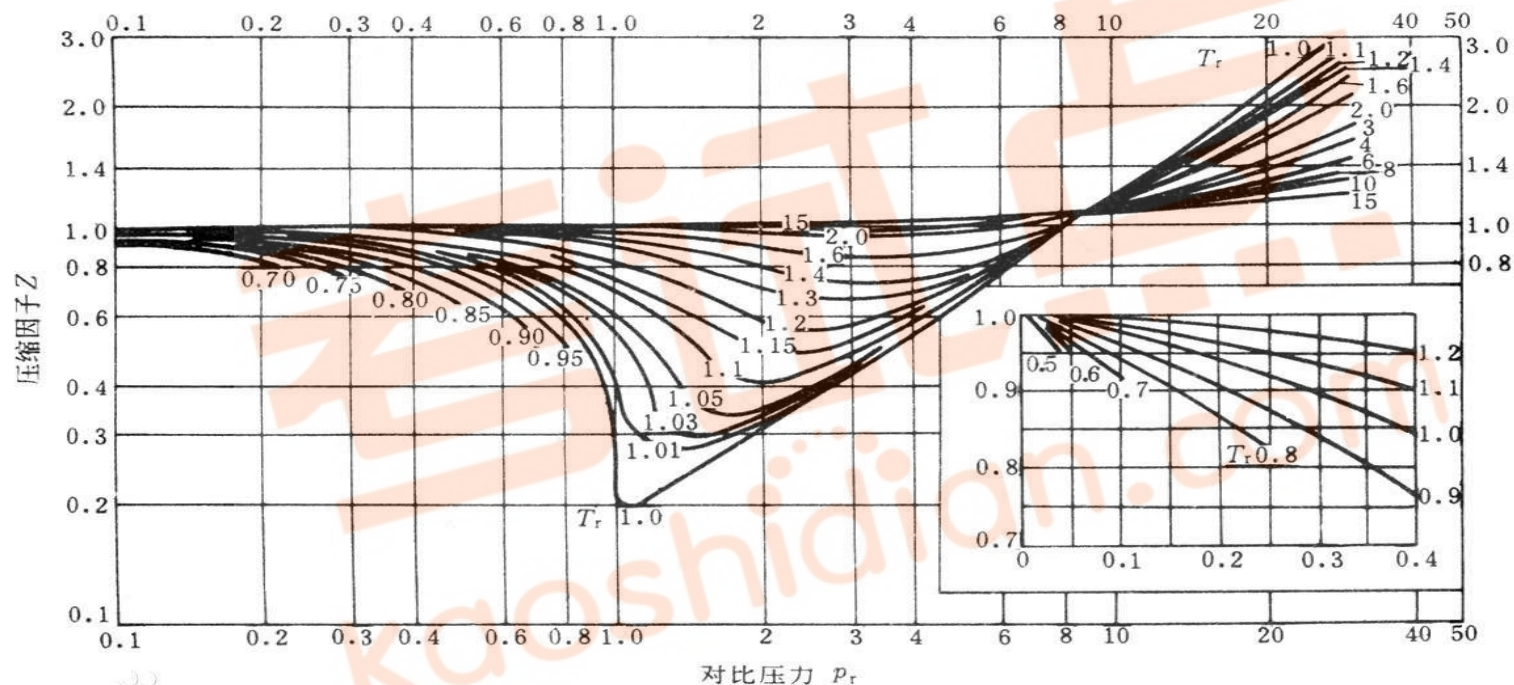
(1)用理想气体状态方程；

(2)用范德华方程；

(3)用压缩因子图。



# 压缩因子图



华生和史密斯绘制的普遍化压缩因子图

## ❁ 考点二：

### ❁ 热力学第一定律

#### ❁ 1.热力学第一定律的数学表示式

$$\Delta U = Q + W$$

❁ 规定系统吸热为正，放热为负。系统得功为正，对环境做功为负。

#### ❁ 2.焓的定义式

$$H = U + pV$$



### 3.热容的定义式

(1) 定压热容和定容热容

$$C_p = \delta Q_p / dT = (\partial H / \partial T)_p \quad C_V = \delta Q_V / dT = (\partial U / \partial T)_V$$

(2)  $C_{p,m} - C_{V,m} = R$  此式只适用于理想气体。

(3) 摩尔定压热容与温度的关系

$$C_{p,m} = a + bT + cT^2 + dT^3$$

式中,  $b$ ,  $c$ 及 $d$ 对指定气体皆为常数。



# 北京科技大学

考试点  
kaoshidian.com

## 804 物理化学A

考研命题规律分析及常考知识点精讲

### 第4讲 物质的PVT关系和热性质 (3)

主讲：王芳



www.kaoshidian.com

## 4.焓变

$$(1) \quad \Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$$

式中 $\Delta(pV)$ 为 $pV$ 乘积的增量，只有在恒压下其在数值上等于体积功。

$$(2) \quad \Delta H = \int_1^2 nC_{p,m} dT$$

此式适用于理想气体单纯 $pVT$ 变化的一切过程，或真实气体的恒压变温过程，或纯的液体、固体物质压力变化不大的变温过程。



## 5.热力学能(又称内能)变

$$\Delta U = \int_1^2 nC_{V,m} dT$$

此式适用于理想气体单纯pVT变化的一切过程。

## 6.恒容热和恒压热

$$Q_V = \Delta U \quad (dV=0, W'=0)$$

$$Q_p = \Delta H \quad (dp=0, W'=0)$$

## 7.标准摩尔反应焓

$$\Delta_r H_m^\theta = \sum \nu_B \Delta_f H_m^\theta(B, \beta) = - \sum \nu_B \Delta_c H_m^\theta(B, \beta)$$

## 🌸 【历年真题】

🌸 例1：【2013年，填空题，1.】

🌸 1 mol 100 °C、101325 Pa的水向真空蒸发100 °C、101325 Pa的水蒸气。  
此过程的 $H=U+pV$ ， $pV=W$ 。而此过程的 $W=0$ ，所以上述过程的 $H=U$ ，此  
结论对吗？为什么？\_\_\_\_\_。



✿ 例2：【2012年，选择题，1.】

✿ 一定量的物质在绝热刚性容器中，发生一个放热的分子数增加的化学反应，则下列物理量正确的一组是：

(A)  $Q > 0$  ,  $W > 0$  ,  $U > 0$

(B)  $Q = 0$  ,  $W = 0$  ,  $U > 0$

(C)  $Q = 0$  ,  $W = 0$  ,  $U = 0$

(D)  $Q < 0$  ,  $W > 0$  ,  $U < 0$



## ❁ 【经典习题】

❁ 例1：在101325 Pa下，把极小的一块冰投到100g， $-5^{\circ}\text{C}$ 的过冷水中，结果有一定数量的水凝结为冰，而温度变为 $0^{\circ}\text{C}$ 。由于过程进行得很快，所以可看作是绝热的。已知冰的熔化焓为  $333.5\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ ，在 $-5\sim 0^{\circ}\text{C}$ 之间水的比热容为 $4.230\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

(1) 试确定系统的初、终状态，并求过程的  $\Delta H$ 。

(2) 求析出的冰的数量



✿ 例2:试估计CO在空气中完全燃烧时火焰的最高温度。设CO和空气的初始温度均25℃；空气中O<sub>2</sub>与N<sub>2</sub>的物质的量之比为1:4；已知：CO的标准摩尔燃烧焓为-283.0kJ·mol<sup>-1</sup>,

$$\text{CO}_2 \text{ 的 } C_{p,m}^{\ominus}/(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})=26.65+42.3\times 10^{-3} \left( T/\text{K} \right) ,$$

$$\text{N}_2 \text{ 的 } C_{p,m}^{\ominus}/(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})=28.28+7.61\times 10^{-3} \left( T/\text{K} \right) .$$



## 🌸 本章小结:

本章主要分两部分，一部分是物质的PVT关系和相变现象，另一部分是物质的热性质。其中第二部分为必考点，会渗透入几乎后面每一章，在考试中也是和其他章节的知识点综合起来进行考察，这一部分的重点就是四个概念：功、热、热力学能、焓，紧紧把握住四个概念的含义对于解题至关重要。



# 北京科技大学

考试点  
kaoshidian.com

## 804 物理化学A

考研命题规律分析及常考知识点精讲

### 第5讲 热力学定律和热力学基本方程（1）

主讲：王芳



www.kaoshidian.com

## ❁ 本章考点：

- ❁ 引言（热力学四个基本定律、热力学中常见的过程）
- ❁ 卡诺循环与卡诺定理（卡诺定理及其推论）
- ❁ 克劳修斯不等式和可逆性判据（热温商，克劳修斯不等式）



- ✿ 熵与熵增原理（熵的定义，以熵表示的克劳修斯不等式，熵增原理，熵的本质）
- ✿ 亥姆霍兹函数和吉布斯函数（两个函数的定义，以两个函数表示克劳修斯不等式）
- ✿ 热力学基本方程（四个基本方程，吉布斯-亥姆霍兹方程，麦克斯韦关系式，偏导关系式）



- ✿ PVT变化中热力学函数的变化（理想气体在热力学基本过程中的热力学函数的变化）
- ✿ 焦耳-汤姆逊效应
- ✿ 相变化中热力学函数的变化（可逆与不可逆过程的热力学函数变化）



- ✿ 热力学第三定律
- ✿ 化学反应中热力学函数的变化（标准反应的热力学函数，克希霍夫方程）
- ✿ 平衡判据（不同系统可逆性、平衡判断）
- ✿ 单元系统的相平衡，克拉佩龙-克劳修斯方程（克-克方程及其含义和应用）



## ❁ 本章重点：

- ❁ 卡诺循环与卡诺定理
- ❁ 克劳修斯不等式和可逆性判据
- ❁ 熵与熵增原理
- ❁ 亥姆霍兹函数和吉布斯函数
- ❁ 热力学基本方程
- ❁ PVT变化中热力学函数的变化
- ❁ 相变化中热力学函数的变化
- ❁ 化学反应中热力学函数的变化
- ❁ 克拉佩龙-克劳修斯方程



## 🌸 考点一：

- 🌸 热力学四个基本定律，热力学基本过程。

考试点  
kaoshidian.com



## 🌸 【历年真题】

🌸 例1：【2013年，填空题，15.】

🌸 请叙述热力学第三定律\_\_\_\_\_，并就所能解决的问题予以简要说明  
\_\_\_\_\_。

考试点  
kaoshidian.com



## 🌸 【历年真题】

🌸 例2：【2010年，选择题，5.】

🌸 基于热力学第三定律，某气体的规定熵：

🌸 （A）一定大于零 （B）一定小于零 （C）一定等于零 （D）不能确定



## ❁ 考点二：

❁ 卡诺循环，卡诺定理卡诺定律推论

### ❁ 1.热机效率

$$\eta = -W / Q_1 = (Q_1 + Q_2) / Q_1 = (T_1 - T_2) / T_1$$

❁

❁ 式中 $Q_1$ 和 $Q_2$ 分别为工质在循环过程中从高温热源 $T_1$ 吸收的热量和向低温热源 $T_2$ 放出的热。 $W$ 为在循环过程中热机中的工质对环境所作的功。此式适用于在任意两个不同温度的热源之间一切可逆循环过程。



## ❁ 2.卡诺定理的重要结论

$$Q_1/T_1 + Q_2/T_2 \begin{cases} = 0, \text{可逆循环} \\ < 0, \text{不可逆循环} \end{cases}$$

❁ 任意可逆循环的热温商之和为零，不可逆循环的热温商之和必小于零。



## 🌸 【历年真题】

🌸 例1：【2008年，选择题，1.】

🌸 现有1mol理想气体，始态体积为 $25\text{dm}^3$ ，终态体积为 $100\text{dm}^3$ ，始态和终态温度均为100K。在下列三个过程中，哪个过程理想气体所做的功最多？

(A) 向真空膨胀

(B) 在外压恒定为终态的压力下膨胀

(C) 可逆膨胀

(D) 现在外压恒定下膨胀到体积为 $50\text{dm}^3$ ，再在外压等于 $100\text{dm}^3$ 时气体的平衡压力下膨胀。



✿ 例2：【2013年，选择题，5】

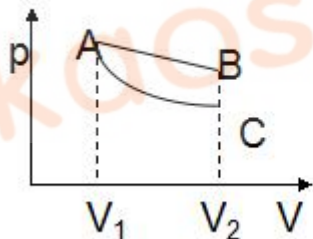
✿ 在(a)、(b)示意图中，AB线代表等温可逆过程，AC线代表绝热可逆过程。若从A点出发：

(1) 经绝热不可逆膨胀到达 $V_2$ 见图(a)，则终点将在\_\_\_。

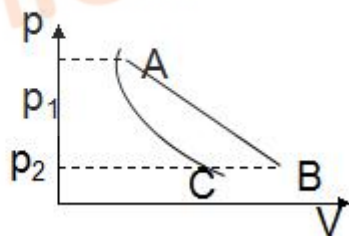
(A) C之下 (B) B之上 (C) B和C之间 (D) 无法判断

(2) 经绝热不可逆膨胀到达 $p_2$ 见图(b)，则终点将在\_\_\_。

(A) C之左 (B) B之右 (C) B和C之间 (D) 无法判断



(a)



(b)

# 北京科技大学

考试点  
kaoshidian.com

## 804 物理化学A

考研命题规律分析及常考知识点精讲

### 第6讲 热力学定律和热力学基本方程（2）

主讲：王芳



www.kaoshidian.com

### ✿ 考点三：

- ✿ 克劳修斯不等式和可逆性判据，熵与熵增原理，亥姆霍兹函数和吉布斯函数

#### 1. 克劳修斯不等式

#### 2. 熵的定义

$$dS = \delta Q_r / T$$



3 . 亥姆霍兹函数的定义

$$A = U - TS$$

4 .  $dA_T = \delta W_r'$

此式只适用  $n$  一定的恒温恒容可逆过程。

5 . 亥姆霍兹函数判据

$$\Delta A_{T,V} \begin{cases} = 0, \text{平衡} \\ < 0, \text{自发} \end{cases}$$

只有在恒温恒容，且不做非体积功的条件下，才可用  $\Delta A$  作为过程的判据。



## 6 . 吉布斯函数的定义

$$G = H - TS$$

## 7 . $dG_{T,p} = \delta W_r'$

此式适用恒温恒压的可逆过程。

## 8 . 吉布斯函数判据

$$\Delta G_{T,p} \begin{cases} = 0, \text{平衡} \\ < 0, \text{自发} \end{cases}$$

只有在恒温恒压，且不做非体积功的条件下，才可用  $\Delta G$  作为过程的判据。



## ❁ 【经典习题】

❁ 例1：在 $100^{\circ}\text{C}$ ， $101325\text{Pa}$ 下 $1\text{mol}$ 的液体 $\text{H}_2\text{O}$ 气化为 $101325\text{Pa}$ 的水蒸气，已知此时 $\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔蒸发焓为 $40.66\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，试计算熵变和热温熵，并判断可逆性。

❁ ( 1 )  $p_{\text{外}}=101325\text{Pa}$ ； ( 2 )  $p_{\text{外}}=0$ 。



## ❁ 考点四：

❁ 热力学基本方程,麦克斯韦关系式，热力学函数的一阶偏导

❁ 1.热力学基本方程式

$$dU = T dS - p dV$$

$$dH = T dS + V dp$$

$$dA = -S dT - p dV$$

$$dG = -S dT + V dp$$

❁ 热力学基本方程适用于封闭的热力学平衡系统所进行的一切可逆过程。说的更详细些，它们不仅适用于一定量的单相纯物质，或组成恒定的多组分系统发生单纯 $p, V, T$ 变化的过程。也可适用于相平衡或化学平衡的系统，由一平衡状态变为另一平衡态的过程。

## ✿ 2.麦克斯韦关系式

$$(\partial T / \partial p)_S = (\partial V / \partial S)_p$$

$$-(\partial T / \partial V)_S = (\partial p / \partial S)_V$$

$$(\partial p / \partial T)_V = (\partial S / \partial V)_T$$

$$-(\partial V / \partial T)_p = (\partial S / \partial p)_T$$

✿ 适用条件同热力学基本方程。



# 北京科技大学

考试点  
kaoshidian.com

## 804 物理化学A

考研命题规律分析及常考知识点精讲

### 第7讲 热力学定律和热力学基本方程（3）

主讲：王芳



www.kaoshidian.com

✿ 3.热力学函数的一阶偏导

考试点  
kaoshidian.com



## 🌸 【历年真题】

🌸 例1：【2009年，证明题】

🌸 试从热力学基本方程出发，证明理想气体  $(\partial H / \partial p)_T = 0$

考试点  
kaoshidian.com



✿ 例2：【2011年，填空题，2.】

✿ 有个学生对理想气体的某个公式记得不太真切了，他只模糊地记得是  $(\partial S/\partial X)_Y = -nR/p$ ，按你的看法，这个公式的正确表达式中，X应为\_\_\_\_，Y应为\_\_\_\_\_。



## 🌸 【经典习题】

🌸 证明下列各式：

🌸 (1)  $(\partial U / \partial T)_p = C_p - p(\partial V / \partial T)_p$

🌸 (2)  $(\partial U / \partial V)_p = C_p (\partial T / \partial V)_{p-p}$

🌸 (3)  $(\partial U / \partial p)_V = C_V (\partial T / \partial p)_V$

🌸 (4)  $(\partial U / \partial P)_T = -T (\partial V / \partial T)_{p-p} (\partial V / \partial p)_T$

🌸 (5)  $(\partial H / \partial V)_p = C_p (\partial T / \partial V)_p$

🌸 (6)  $(\partial H / \partial V)_T = T (\partial p / \partial T)_{V+V} + V (\partial p / \partial V)_T$



# 北京科技大学

考试点  
kaoshidian.com

## 804 物理化学A

考研命题规律分析及常考知识点精讲

### 第8讲 热力学定律和热力学基本方程（4）

主讲：王芳



www.kaoshidian.com

## ✿ 考点五：

- ✿ PVT变化、相变化以及化学反应中热力学函数的变化

考试点  
kaoshidian.com



## 1. 熵变计算的主要公式

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_r}{T} = \int_1^2 \frac{dU + pdV}{T} = \int_1^2 \frac{dH - Vdp}{T}$$

对于封闭系统，一切 $\delta W$ 的可逆过程的计算式， $\Delta S$ 皆可由上式导出。

$$(1) \quad \Delta S = nC_{V,m} \ln(T_2/T_1) + nR \ln(V_2/V_1)$$

$$\Delta S = nC_{p,m} \ln(T_2/T_1) + nR \ln(p_1/p_2)$$

$$\Delta S = nC_{V,m} \ln(p_2/p_1) + nC_{p,m} \ln(V_2/V_1)$$

上式只适用于封闭系统、理想气体、为常数，只有变化的一切过程

$$(2) \quad \Delta S_T = nR \ln(V_2 / V_1) = nR \ln(p_1 / p_2)$$

此式使用于n一定、理想气体、恒温过程或始末态温度相等的过程。

$$(3) \quad \Delta S = nC_{p,m} \ln(T_2 / T_1)$$

此式使用于n一定、 $C_{p,m}$  为常数、任意物质的恒压过程或始末态压力相等的过程。



## 2. 相变过程的熵变

$$\Delta_{\alpha}^{\beta} S = \Delta_{\alpha}^{\beta} H / T$$

此式使用于物质的量  $n$  一定，在  $\alpha$  和  $\beta$  两相平衡时平衡  $T$ ， $p$  下的可逆相变化。

## 3. 标准摩尔反应熵

$$\Delta_r S_m^{\theta} = \sum_B \nu_B S_m^{\theta}(B) \quad \Delta_r S_m^{\theta}(T_2) = \Delta_r S_m^{\theta}(T_1) + \int_1^2 (\Delta_r C_{p,m} / T) dT$$

上式中  $\Delta_r C_{p,m} = \sum_B \nu_B C_{p,m}(B)$ ，适用于在标准状态下，反应进度为 1 mol 时，任一化学反应在任一温度下，标准摩尔反应熵的计算。

## 🌸 【历年真题】

🌸 例1：【2011年，选择题，4.】

🌸 恒压下纯物质当温度升高时其吉布斯自由能：

(A) 上升    (B) 下降    (C) 不变    (D) 无法确定



✿ 例2：【2012年，选择题，4.】

✿ 已知温度为117°C-237°C区间内甲醇脱氧反应的标准平衡常数与温度的关系如下： $\ln K^\theta = -10593.8/(T/K) + 6.470$ ，那么该反应在此温度区间的  $\Delta_r H_m^\theta$ ，为：

- (A)  $-88.08 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$       (B)  $88.08 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
(C)  $-38.25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$       (D)  $38.25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$



# 北京科技大学

考试点  
kaoshidian.com

## 804 物理化学A

考研命题规律分析及常考知识点精讲

### 第9讲 热力学定律和热力学基本方程（5）

主讲：王芳



www.kaoshidian.com



## 【经典习题】

- ❁ 例1：2mol理想气体在300K时自1MPa恒温膨胀至0.1MPa，计算Q，W， $\Delta U$ ， $\Delta H$ ， $\Delta S$ ， $\Delta A$ ， $\Delta G$ ，并判断可逆性。（1） $p_{\text{外}}=0$ ；（2） $p_{\text{外}}=0.1\text{MPa}$ ；（3） $p_{\text{外}}=p$ 。

考试点  
kaoshidian.com



## ❁ 【经典习题】

- ❁ 例2：0°C, 1MPa, 10dm<sup>3</sup>的单原子分子理想气体，绝热膨胀至0.1MPa计算  $Q$ ,  $W$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ，并判断可逆性。（1） $p_{\text{外}}=p$ ；（2） $p_{\text{外}}=0.1\text{MPa}$ ；（3） $p_{\text{外}}=0$ 。设单原子分子理想气体的  $C_{\text{V,m}}=3R/2$ ,  $C_{\text{p,m}}=C_{\text{V,m}}+R=5R/2$ ,  $\gamma=5/3$



## ❁ 【经典习题】

- ❁ 例3：0.1MPa下的1mol双原子分子理想气体连续经过下列几步变化：（1）从25℃恒容加热至100℃；（2）向真空绝热膨胀至体积增大一倍；（3）恒压冷却到25℃。试计算各步和总的 $Q$ ， $W$ ， $\Delta U$ ， $\Delta H$ ， $\Delta S$ 。设 $C_{V,m}^{\ominus}=5R/2$ ， $C_{p,m}^{\ominus}=C_{V,m}^{\ominus}+R=7R/2$



## ❁ 【经典习题】

- ❁ 例4：设在 $0^{\circ}\text{C}$ 时，用一隔板将容器分成两部分，一边装有 $0.2\text{mol}$ ， $0.1\text{MPa}$ 的 $\text{O}_2$ ，另一边装有 $0.8\text{mol}$   $0.1\text{MPa}$ 的 $\text{N}_2$ ，抽去隔板后，两种气体混合均匀，试求 $Q$ ， $W$ ， $\Delta U$ ， $\Delta H$ ， $\Delta S$ ， $\Delta G$ 。并判断其不可逆性。



# 北京科技大学

考试点  
kaoshidian.com

## 804 物理化学A

考研命题规律分析及常考知识点精讲

### 第10讲 热力学定律和热力学基本方程（6）

主讲：王芳



www.kaoshidian.com

## ❁ 【经典习题】

- ❁ 例5：在 $-10^{\circ}\text{C}$ ， $101325\text{Pa}$ 下， $1\text{mol}$ 过冷的 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 恒温凝结为冰，计算 $Q$ ， $W$ ， $\Delta U$ ， $\Delta H$ ， $\Delta S$ ， $\Delta A$ ， $\Delta G$ ，并判断过程的可逆性。已知 $1\text{g}$ 水在 $0^{\circ}\text{C}$ 结冰时放热 $333.4\text{J}$ ，在 $-10^{\circ}\text{C}$ 结冰时放热 $312.3\text{J}$ ，水和冰的平均比热容分别为 $4.184\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $2.067\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ ，平均密度分别为 $1.000\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 和 $0.917\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。



## ❁ 【经典习题】

- ❁ 例6：试求反应  $0 = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) - \text{CO}(\text{g}) - \text{H}_2\text{O}(\text{g})$  在 298.15K 和 1000K 时的  $\Delta_r H_m^\ominus$ ， $\Delta_r S_m^\ominus$  和  $\Delta_r G_m^\ominus$ 。

考试点  
kaoshidian.com



✿ 考点六：

✿ 克拉佩龙-克劳修斯方程

考试点  
kaoshidian.com



## ❁ 【经典习题】

- ❁ 例：冰和水的密度分别是 $0.917\text{kg}\cdot\text{dm}^{-3}$ 和 $1.000\text{kg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ， $\text{H}_2\text{O}$ （冰）的摩尔熔化焓为 $6008\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，求压力由 $0.1\text{MPa}$ 增加到 $2\text{MPa}$ 时冰的熔点变化。

考试点  
kaoshidian.com



## ❁ 本章小结:

本章重点是热力学第二定律和热力学基本方程的应用，主要是PVT变化、相变化和化学反应中热力学函数的变化，还有可逆过程的判断和克拉佩龙-克劳修斯方程及其推导过程中公式的应用。在计算时应着重把握题设条件以及各公式和函数的应用要求和特点就可把握解题思路。



# 北京科技大学

考试点  
kaoshidian.com

## 804 物理化学A

考研命题规律分析及常考知识点精讲

### 第11讲 多组分系统的热力学，逸度和活度（1）

主讲：王芳



www.kaoshidian.com

## ✿ 本章考点：

- ✿ 引言（混合物、溶液、质量摩尔浓度、浓度）
- ✿ 偏摩尔量（偏摩尔量的物理意义）
- ✿ 化学势与热力学基本方程（吉布斯-杜亥姆方程，化学势、绝对活度）



- ✿ 平衡判据与平衡条件
- ✿ 相律
- ✿ 化学势与逸度（逸度的定义、逸度因子、逸度的意义）
- ✿ 逸度和逸度因子的求取（基本公式）



- ✿ 拉乌尔定律和亨利定律
- ✿ 理想混合物和理想稀溶液（对应的拉乌尔定律和亨利定律）
- ✿ 化学势与活度（三种惯例下活度与活度因子的定义，相应的拉乌尔定律和亨利定律，不同惯例下活度因子间的换算、渗透因子）



✿ 本章重点：

- ✿ 相律
- ✿ 逸度与活度及其相应因子
- ✿ 拉乌尔定律和亨利定律



## ✿ 考点一：

✿ 混合物、溶液、质量摩尔浓度、浓度

考试点  
kaoshidian.com



✿ 考点二：

✿ 偏摩尔量

考试点  
kaoshidian.com



## 🌸 【历年真题】

🌸 例1：【2009年，选择题，1.】

🌸 下列说法中哪个不是偏摩尔量的特点？

- (A) 偏摩尔量是系统的状态函数
- (B) 偏摩尔量的数值可正可负
- (C) 偏摩尔量是系统的容量性质
- (D) 当系统的温度、压力或浓度变化时，偏摩尔量会发生变化



## 🌸 【历年真题】

🌸 例2：【2008年，填空题，4.】

🌸 偏微商 $(\partial G/\partial n_i)_{T,p,n_j}$ ——偏摩尔量吗？（填写是、不是）

考试点  
kaoshidian.com



### ✿ 考点三：

✿ 化学势，热力学基本方程，平衡判据与平衡条件

✿ 1.化学势定义

$$\mu_B = G_B = \left( \frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C}$$



## ✿ 2.单相多组分系统的热力学公式

$$dU = TdS - pdV + \sum_B \mu_B dn_B$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_B \mu_B dn_B$$

$$dA = -SdT - pdV + \sum_B \mu_B dn_B$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_B \mu_B dn_B$$

$$\mu_B = \left( \frac{\partial U}{\partial n_B} \right)_{S,V,n_C} = \left( \frac{\partial H}{\partial n_B} \right)_{S,p,n_C} = \left( \frac{\partial A}{\partial n_B} \right)_{T,V,n_C} = \left( \frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T,p,n_C}$$

✿ 但按定义，只有  $\left( \frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T,p,n_C}$  才是偏摩尔量，其余3个均不是偏摩

尔量。

### ✿ 3.化学势判据

在  $dT = 0, dp = 0, \delta W' = 0$  的条件下,

$$\sum_{\alpha} \sum_B \mu_B(\alpha) dn_B(\alpha) \leq 0 \quad \begin{cases} < 0, \text{自发} \\ = 0, \text{平衡} \end{cases}$$

✿ 其中,  $\sum_{\alpha}$  指有多相共存,  $\mu_B(\alpha)$  指  $\alpha$  相内的 B 物质。



## 🌸 【历年真题】

🌸 例1：【2013年，填空题，5.】

🌸 下列四种状态的水，化学势大小排列关系是：

( 1 ) 373.15 K , 101325 Pa 液态水的化学势  $\mu_1$  ;

( 2 ) 373.15 K , 101325 Pa 水蒸气的化学势  $\mu_2$  ;

( 3 ) 373.15 K , 303975 Pa 液态水的化学势  $\mu_3$  ;

( 4 ) 373.15 K , 303975 Pa 水蒸气的化学势  $\mu_4$ 。



- ✿ 例2：【2012年，填空题，7.】
- ✿ 多组分多相系统的热力学基本方程 $dG=$ \_\_（填写与温度、压力、组成等的关系）。

考试点  
kaoshidian.com



✿ 例3：【2013年，选择题，1.】

✿ 在一多组分体系中含有  $\alpha$ 、 $\beta$  三相，其中  $\alpha$ 、 $\beta$  相中都含有A和B两种物质。

当体系达到相平衡时，关于A和B两种物质的化学势说法正确的是（ ）。

(A)  $\mu_A^\alpha = \mu_B^\alpha$                       (B)  $\mu_A^\alpha = \mu_B^\beta$

(B) (C)  $\mu_A^\alpha = \mu_B^\beta$                       (D) 无法判断



✿ 例4：【2010年，选择题，1.】

✿ 设有理想气体反应 $A(g)+B(g)=C(g)$ ，在温度  $T$ 、体积 $V$ 的容器中，当三个组分的分压分别为 $p_A$ 、 $p_B$ 、 $p_C$ 时达到平衡。如果在 $T$ 、 $V$ 恒定时，向该平衡体系中加入 $n_d$ 摩尔的惰性组分 $D(g)$ ，则平衡将：（ ）

( A ) 向右移动      ( B ) 向左移动      ( C ) 不移动      ( D ) 不能确定



# 北京科技大学

考试点  
kaoshidian.com

## 804 物理化学A

考研命题规律分析及常考知识点精讲

### 第12讲 多组分系统的热力学，逸度和活度（2）

主讲：王芳



www.kaoshidian.com

## ✿ 考点四：

✿ 相律

考试点  
kaoshidian.com



## 🌸 【历年真题】

🌸 例1：【2013年，选择题，2.】

🌸 将固体 $\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s})$ 放入真空容器中，恒温到400K， $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ 按下式部分分解并达到平衡： $\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s}) = \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ ，系统的独立组分数 $K'$ 和自由度数 $f$ 为（ ）。

(A)  $K' = 1, f = 1$       (B)  $K' = 2, f = 0$

(C)  $K' = 1, f = 0$       (D)  $K' = 3, f = 1$



✿ 例2：【2012年，选择题，8.】

✿ 水的三相点处自由度数=\_\_\_。

(A) 1      (B) 2      (C) 3      (D) 0



例3：【2011年，填空题，16.】

硫酸与水可形成 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 和 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 三种水合物，问在101.325 kPa的压力下能与硫酸水溶液、冰平衡共存的硫酸水合物最多可有\_\_\_\_\_种。



✿ 例4:【2010年，填空题，8.】

✿  $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 、 $\text{CaO}(\text{s})$ 、 $\text{BaCO}_3(\text{s})$ 、 $\text{BaO}(\text{s})$ 和 $\text{CO}_2(\text{g})$ 构成的多相平衡体系的独立组分数为\_\_\_\_，相数为\_\_\_\_，自由度数为\_\_\_\_。



## 🌸 【经典习题】

🌸 例：确定下列各系统的组分数、相数及自由度

(1)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 与水的溶液；

(2)  $\text{CHCl}_3$ 溶于水中、水溶于 $\text{CHCl}_3$ 中的部分互溶溶液达到相平衡；

(3)  $\text{CHCl}_3$ 溶于水、水溶于 $\text{CHCl}_3$ 中的部分互溶溶液及其蒸气达到相平衡；

(4)  $\text{CHCl}_3$ 溶于水中、水溶于 $\text{CHCl}_3$ 中的部分互溶溶液及其蒸气和冰达到相平衡；



- ( 5 ) 气态的 $\text{N}_2$  ,  $\text{O}_2$ 溶于水且达到平衡 ;
- ( 6 ) 气态的 $\text{N}_2$  ,  $\text{O}_2$ 溶于 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的水溶液中且达到平衡 ;
- ( 7 ) 气态的 $\text{N}_2$  ,  $\text{O}_2$ 溶于 $\text{CHCl}_3$ 与水组成的部分互溶溶液中且达到相平衡 ;
- ( 8 ) 固态的 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 放在抽真空的容器中部分分解得气态的 $\text{NH}_3$ 和 $\text{HCl}$  , 且达到平衡 ; ( 与2008年填空题7类似 )
- ( 9 ) 固态的 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 与任意量的气态 $\text{NH}_3$ 及 $\text{HCl}$ 达到平衡。



# 北京科技大学

考试点  
kaoshidian.com

## 804 物理化学A

考研命题规律分析及常考知识点精讲

### 第13讲 多组分系统的热力学，逸度和活度（3）

主讲：王芳



www.kaoshidian.com

## ✿ 考点五：

### ✿ 拉乌尔定律和亨利定律

#### ✿ 1.拉乌尔定律：

$$p_A = p_A^* x_A$$

- ✿ 其中， $P_A^*$ 为纯溶剂A之饱和蒸气压， $P_A$ 为稀溶液中溶剂A的饱和蒸气分压， $x_A$ 为稀溶液中A的摩尔分数。



## ✿ 2.亨利定律：

$$p_B = k_{x,B} x_B = k_{b,B} b_B = k_{c,B} c_B$$

✿ 其中， $p_B$ 为稀溶液中挥发性溶质在气相中的平衡分压， $K_{x,B}$ ,  $K_{b,B}$ ,  $K_{c,B}$ 为用不同单位表示浓度时，不同的亨利常数。

## ✿ 3.理想混合物，理想稀溶液



## 🌸 【历年真题】

🌸 例：【2012年，选择题，7./2011年，填空题，9.】

🌸 已知298.15K时，纯液体A的饱和蒸气压是纯液体B的饱和蒸气压的2倍。  
现将一定量的A与B混合，平衡时分为两液相（ $\alpha$ 相和 $\beta$ 相），其组成分别为  $x_B(\alpha)=0.98$ ， $x_B(\beta)=0.01$ 。假设二液相均可按理想稀溶液处理，则A在 $\alpha$ 相的亨利系数与B在 $\beta$ 相中的亨利系数之比=\_\_\_\_\_

(A) 1.01      (B) 2.01      (C) 0.01      (D) 0.99



## ✿ 【经典习题】

✿ 例1: 使空气流在 99.9 kPa 下缓慢地依次通过放有碱石灰的管子、盛有纯水的容器  $S_1$ 、干燥管  $A_1$ 、盛有  $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  蔗糖水溶液的容器  $S_2$  和另一干燥管  $A_2$ ;  $S_1$  和  $S_2$  保持在  $25^\circ\text{C}$ 。某次实验后,  $A_1$  的质量增加了 11.7458 g,  $A_2$  增加了 11.5057 g。已知  $25^\circ\text{C}$  时纯水的饱和蒸气压是 3.168 kPa, 问  $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  蔗糖水溶液的蒸气压比纯水的饱和蒸气压低多少? (1) 按照实验数据计算; (2) 按照拉乌尔定律计算。





## 【经典习题】

✿ 例2: 某气体混合物中氢的分压为 26.7 kPa。当这种气体与水成平衡时, 问 20℃下 100 份质量水可溶解多少份质量氢? 已知 20℃时  $\text{H}_2$  在  $\text{H}_2\text{O}$  中的亨利常数  $K_{\text{Hx,B}} = 6.92 \times 10^3 \text{ MPa}$ 。

考试点  
kaoshidian.com



# 北京科技大学

考试点  
kaoshidian.com

## 804 物理化学A

考研命题规律分析及常考知识点精讲

### 第14讲 多组分系统的热力学，逸度和活度（4）

主讲：王芳



www.kaoshidian.com

## ✿ 考点六：

- ✿ 逸度与活度以及相应因子的求取

考试点  
kaoshidian.com



✿ 活度参考状态

考试点  
kaoshidian.com



## 【历年真题】

例1：【2013年，填空题，6.】

在308.15 K，某有机液体（1）和某有机液体（2）组成二组分溶液，该溶液的蒸气压 $p$ 与液相组成 $x$ 、气相组成 $y$ 之间的关系由实验测得，列表如下：

|               |        |        |        |        |        |        |        |
|---------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $x_2$         | 0.0000 | 0.0100 | 0.0500 | 0.2000 | 0.4000 | 0.5000 | 1.0000 |
| $y_2$         | 0.0000 | 0.0414 | 0.2000 | 0.5754 | 0.7446 | 0.7858 | 1.0000 |
| $p/\text{Pa}$ | 13706  | 14159  | 16212  | 25358  | 34291  | 36930  | 39343  |

假定蒸气为理想气体，当有机液体（1）在溶液中的摩尔分数为0.6时，若以纯液体（1）为标准态，则有机液体（1）活度为\_\_\_\_；有机液体（1）的活度系数为\_\_\_\_；以假想的纯物质有机液体（2）为标准态，则有机液体（2）的活度为\_\_\_\_。

✿ 例2：【2011年，填空题，6.】

✿ 氯仿 (1) 和丙酮 (2) 形成非理想液体混合物，在T 时，测得总蒸气压为29398 Pa，蒸气中丙酮的物质的量分数 $y_2 = 0.818$ （设蒸气可看成理想气体），而该温度下纯氯仿的饱和蒸气压为29571 Pa，则在溶液中氯仿的活度为\_\_\_\_\_；活度的标准态为\_\_\_\_\_。



## ❁ 【经典习题】

❁ 例1: 35.17℃时, 纯  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  (A) 和纯  $\text{CHCl}_3$  (B) 的饱和蒸气压分别为 45.93 kPa 和 39.08 kPa。两者组成的溶液摩尔分数为  $x_B = 0.5143$  时, 测得 A 的分压为 18.00 kPa, B 的分压为 15.71 kPa。(1) 以纯液体为参考状态, 求 A 及 B 的活度和活度因子; (2) 已知 B 的亨利常数  $K_{\text{Hx},B} = 19.7 \text{ kPa}$ 。把 B 作为溶质, 按惯例 II 选择参考状态, 求 B 的活度和活度因子。



✿ 例2:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  (A) 和  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$  (B) 所组成的溶液可认为是理想溶液, 在  $136.7^\circ\text{C}$  时纯氯苯的饱和蒸气压是  $115.1 \text{ kPa}$ , 纯溴苯的是  $60.4 \text{ kPa}$ 。设蒸气服从理想气体状态方程。(1) 有一溶液的组成为  $x_A = 0.600$ , 试计算  $136.7^\circ\text{C}$  时此溶液的蒸气总压及气相组成; (2)  $136.7^\circ\text{C}$  时, 如果气相中两种物质的蒸气压相等, 求蒸气总压及溶液的组成; (3) 有一溶液的正常沸点为  $136.7^\circ\text{C}$ , 试计算此时液相及气相的组成。



## ✿ 本章小结：

本章知识点多而凌乱，分布在各节，而且会前后呼应，但是学完后就会发现，知识点是紧紧联系在一起的，主要有三点：相律、活度和活度因子、拉乌尔定律和亨利定律，而考试也是紧紧围绕这三点来进行的，化学势部分则是与其它章节的知识联合进行考察。在复习本章时，建议先把课本知识每节都吃透，然后回忆整张知识点并将其串联起来，最后再做习题进行巩固。

北京科技大学

## 804 物理化学A

考研命题规律分析及常考知识点精讲

### 第15讲 相平衡 (1)

主讲：王芳



## ✿ 本章考点：

- ✿ 两组分系统的气液平衡相图  
(理想与实际混合物的恒温、恒压相图、杠杆规则)
- ✿ 两组分系统的气液液平衡相图  
(基本概念、两组分系统气液和气液液平衡相图汇总)
- ✿ 两组分系统的液固平衡相图  
(两组分液固平衡相图汇总)



- ✿ 三组分相图（分配定律）
- ✿ 相平衡计算（气液平衡）
- ✿ 溶液依数性（蒸汽压下降、沸点升高、凝固点降低、渗透压）



## ✿ 本章重点

- ✿ 两组分系统平衡相图
- ✿ 相平衡计算
- ✿ 溶液依数性



## ❁ 考点一：

### ❁ 1、两组分系统的气液平衡相图

考试点  
kaoshidian.com



✿ 2、两组分系统的气液液平衡相图

考试点  
kaoshidian.com



✿ 3、两组分系统的液固平衡相图

考试点  
kaoshidian.com



✿ 4、相平衡计算

✿ 杠杆规则

✿ 分配定律

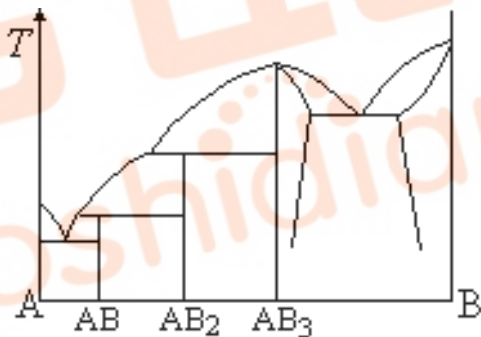


## 🌸 【历年真题】

🌸 例：【2013年，选择题，8.】

🌸 A与B两组分构成恒压下固相部分互溶的凝聚体系相图示意如下，共有\_\_\_\_个两固相平衡区。

🌸 (A) 2个      (B) 3个      (C) 4个      (D) 5个



# 北京科技大学

考试点  
kaoshidian.com

## 804 物理化学A

### 考研命题规律分析及常考知识点精讲

#### 第16讲 相平衡（2）

主讲：王芳



www.kaoshidian.com

## 【经典习题】

例：Ca(B) 和 Mg(A) 能形成稳定化合物。该二元系的热分析数据如下：

| $w_B$        | 0   | 0.10 | 0.19 | 0.46 | 0.55 | 0.65 | 0.79 | 0.90 | 1   |
|--------------|-----|------|------|------|------|------|------|------|-----|
| 冷却曲线转折点温度/°C |     | 610  | 514  | 700  | 721  | 650  | 466  | 725  |     |
| 冷却曲线水平段温度/°C | 651 | 514  | 514  | 514  | 721  | 466  | 466  | 466  | 843 |

(1) 画出相图； (2) 求稳定化合物的组成； (3) 将  $w_B = 0.40$  的混合物 700 g 熔化后，冷却至 514°C 前所得到的固体最多是多少？



## ✿ 考点二：

### ✿ 三组分相图

考试点  
kaoshidian.com



## ✿ 考点三：

### ✿ 溶液依数性

#### ✿ 1. 溶剂蒸气压下降：

$$\Delta p_A = p_A^* x_B$$

#### ✿ 2. 凝固点降低：（条件：溶质不与溶剂形成固态溶液，仅溶剂以纯固体析出）

$$\Delta T_f = k_f b_B \quad k_f = \frac{R(T_f^*)^2 M_A}{\Delta_{\text{fus}} H_{\text{m,A}}^\theta}$$



✿ 3.沸点升高：（条件：溶质不挥发）

$$\Delta T_b = k_b b_B \quad k_b = \frac{R(T_b^*)^2 M_A}{\Delta_{\text{vap}} H_{m,A}^\theta}$$

✿ 4.渗透压：



## 🌸 【历年真题】

🌸 例：【2012年，选择题，6.】

🌸 含有非挥发性溶质B的水溶液，在101325Pa、270.15K时开始析出冰。已知水的凝固点下降系数 $K_f=1.86\text{K}\cdot\text{kgmol}^{-1}$ ，沸点上升系数 $K_b=0.52\text{K}\cdot\text{kgmol}^{-1}$ 。那么该溶液的正常沸点是：\_\_\_\_\_

🌸 (A) 370.84 K (B) 372.31 K

🌸 (C) 373.99 K (D) 376.99 K



## ✿ 本章小结：

本章重点是两相平衡相图及相关计算，内容简单，在考试中常以计算题的形式出现。在学习上要重点掌握几种典型的两相平衡相图的特点、杠杆规则、分配原理以及溶液的依数性，尤其是两相平衡和溶液的依数性是重点中的重点。



# 北京科技大学

考试点  
kaoshidian.com

## 804 物理化学A

考研命题规律分析及常考知识点精讲

### 第17讲 化学平衡（1）

主讲：王芳



www.kaoshidian.com

## ✿ 本章考点：

✿ 标准平衡常数

✿ 气相化学反应的平衡常数

( 平衡常数与热力学函数的关系式、平衡常数的各类表示方法、平衡常数的应用 )

✿ 凝聚相化学反应的平衡常数

( 平衡常数的各类表示方法 )



- ✿ 多相反应的平衡常数（平衡常数与热力学函数的关系式）
- ✿ 化学反应的方向和限度，等温方程（化学反应方向的判断）
- ✿ 同时平衡（相关计算）
- ✿ 温度对平衡常数的影响（范特霍夫方程）
- ✿ 由热性质数据计算平衡常数（公式的应用）



✿ 本章重点：

✿ 平衡常数的计算

考试点  
kaoshidian.com



## ❁ 考点一：

❁ 标准平衡常数的特点，范特霍夫方程

### ❁ 1.标准平衡常数的表达式

$$K^{\theta} = \prod_{\text{B}} \left( p_{\text{B}}^{\text{eq}} / p^{\theta} \right)^{\nu_{\text{B}}}$$

### ❁ 2.标准平衡常数的定义式

$$\ln K^{\theta} = -\Delta_{\text{r}} G_{\text{m}}^{\theta} / RT \quad \text{或} \quad K^{\theta} = \exp(-\Delta_{\text{r}} G_{\text{m}}^{\theta} / RT)$$



### ❁ 3. 化学反应的等压方程——范特霍夫方程

❁ 微分式  $d \ln K^\theta / dT = \Delta_r H_m^\theta / RT^2$

❁ 积分式  $\ln(K_2^\theta / K_1^\theta) = \Delta_r H_m^\theta (T_2 - T_1) / RT_2 T_1$

❁ 不定积分式  $\ln K^\theta = -\Delta_r H_m^\theta / RT + C$

❁ 对于理想气体反应,  $\Delta_r H_m^\theta = \Delta_r H_m$ , 积分式或不定积分式只适用于  $\Delta_r H_m$  为常数的理想气体恒压反应。若  $\Delta_r H_m$  是  $T$  的函数, 应将其函数关系式代入微分式后再积分, 即可得到  $\ln K^\theta$  与  $T$  的函数关系式。

## ✿ 考点二：

✿ 平衡常数的计算

考试点  
kaoshidian.com



## ❁ 【历年真题】

❁ 例：【2011年，填空题，7.】

❁ 已知反应  $2\text{NH}_3(\text{g}) = \text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$  在某恒定温度下，标准平衡常数为 0.25，那么，在此条件下，氨的合成反应  $(1/2)\text{N}_2(\text{g}) + (3/2)\text{H}_2(\text{g}) = \text{NH}_3(\text{g})$  的标准平衡常数为：\_\_\_。



## ❁ 【经典习题】

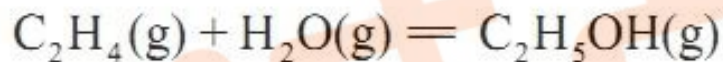
❁ 例1：H<sub>2</sub>S 和 CO<sub>2</sub> 组成的气体混合物中，H<sub>2</sub>S 的摩尔分数为 0.513。将 1750 cm<sup>3</sup>（在 21 °C，101.325kPa 下测得的）混合气体通入 350°C 的管式炉，然后迅速冷却。使流出来的气体通过盛有无水氯化钙的管子，结果管子的质量增加了 34.7 mg。试求 350°C 时反应



的标准平衡常数。设气体服从理想气体状态方程。



✿ 例2: 反应



在 250℃ 的  $K^\circ = 5.84 \times 10^{-3}$ 。在 250℃ 和 3.45 MPa 下，若  $\text{C}_2\text{H}_4$  与  $\text{H}_2\text{O}$  的物质的量之比为 1 : 5，求  $\text{C}_2\text{H}_4$  的平衡转化率。已知纯  $\text{C}_2\text{H}_4$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  的逸度因子分别为 0.98、0.89、0.82，假设混合物可应用路易斯-兰德规则。



# 北京科技大学

考试点  
kaoshidian.com

## 804 物理化学A

考研命题规律分析及常考知识点精讲

### 第18讲 化学平衡（2）

主讲：王芳



www.kaoshidian.com

### ❁ 考点三：

❁ 化学反应的方向和限度，等温方程

❁ 化学反应的等温方程

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\theta + RT \ln J_p$$

❁ 此式适用理想气体或低压下真实气体，在T，p及组成一定，反应进度为1 mol时的吉布斯函数变的计算。



## 🌸 【历年真题】

🌸 例：【2012年，选择题，5.】

🌸 放热反应  $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{NO}_2(\text{g})$  达平衡后，若分别采取①增加压力；②减少  $\text{NO}_2$  的分压；③增加  $\text{O}_2$  分压；④升高温度；⑤加入催化剂，一定能使平衡向产物方向移动的是：

🌸 (A) ①②③ (B) ②③④ (C) ③④⑤ (D) ①②⑤



## ✿ 【经典习题】

### ✿ 例1：反应



在 2000 K 时的  $K^\ominus = 3.23 \times 10^7$ ，设在此温度下有由  $\text{CO}$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{CO}_2$  组成的混合气体，它们的分压分别为 1 kPa、5 kPa、100 kPa，试计算此条件下的  $\Delta_r G_m$ 。反应向哪个方向进行？如果  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$  的分压不变，要使反应逆向进行， $\text{O}_2$  的分压应是多少？设气体服从理想气体状态方程。



✿ 例2: 用丁烯脱氢制丁二烯的反应为



为了增加丁烯的转化率,加入惰性气体水蒸气,  $\text{C}_4\text{H}_8$  与  $\text{H}_2\text{O}$  的物质的量之比为 1:15。操作压力为 202.7 kPa。问在什么温度下, 丁烯的平衡转化率可达到 40%。所需的  $\Delta_f H_m^\circ(298.15 \text{ K})$  及  $\Delta_f G_m^\circ(298.15 \text{ K})$  数据可查附录, 并假设该反应的  $\Delta_r H_m^\circ$  不随温度而变, 气体服从理想气体状态方程。



## ❁ 本章小结：

本章知识点比较简单，但是计算繁琐，在考试中主要考察的是平衡常数的计算与应用，重点是平衡常数的计算，主要有两种方法。一个是定义计算，另一个是通过范特霍夫方程利用热力学函数进行计算，其中后者是重点。在学习时建议与热力学函数紧密联系。



# 北京科技大学

考试点  
kaoshidian.com

## 804 物理化学A

考研命题规律分析及常考知识点精讲

### 第19讲 化学动力学 (1)

主讲：王芳



www.kaoshidian.com

## ✿ 本章考点：

- ✿ 化学反应的速率（定义、含义、表示方法）
- ✿ 反应速率方程（定义、表示方法）
- ✿ 反应速率方程的积分形式(各类反应的速率方程表示方法及速率计算)
- ✿ 对峙反应、连串反应、平行反应（速率方程的表示方法及速率计算）



- ✿ 温度对反应速率的影响（阿伦尼乌斯活化能）
- ✿ 动力学实验数据的处理（积分法、半衰期法等）
- ✿ 反应机理与速率方程（反应机理与速率方程的推导）
- ✿ 微观可逆性原理和精细平衡原理
- ✿ 各类反应的动力学



## ✿ 本章重点：

- ✿ 反应速率方程
- ✿ 反应速率方程的积分形式
- ✿ 对峙反应、连串反应、平行反应
- ✿ 温度对反应速率的影响
- ✿ 反应机理与速率方程



## ✿ 考点一：

- ✿ 化学反应的速率、速率方程定义及表达形式、不同反应速率的表示方法

考试点  
kaoshidian.com



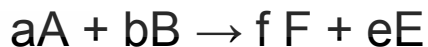
## 1. 化学反应速率的定义

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$$

若反应在恒容下进行，则上式可改写为：

$$v = \frac{1}{V} \frac{dn_B}{\nu_B dt} = \frac{dc_B}{\nu_B dt}$$

B为反应方程式中的化学计量数，对反应物取负值，对产物取正值。例如



当取反应物或产物分别表示上述反应的反应速率时，则有

$$v = -\frac{dc_A}{adt} = -\frac{dc_B}{bdt} = \frac{dc_F}{fdt} = \frac{dc_E}{edt}$$

在实际应用时，常用  $-\frac{dc_A}{dt}$ ， $-\frac{dc_B}{dt}$  或  $\frac{dc_F}{dt}$ ， $\frac{dc_E}{dt}$  来表示反应的反应速率。 $-\frac{dc_A}{dt}$ ， $-\frac{dc_B}{dt}$  称为反应物的消耗速率； $\frac{dc_F}{dt}$ ， $\frac{dc_E}{dt}$  则称为产物的生成速率。用参加反应的不同物质之消耗速率或生成速率来表示一反应的反应速率时，其数值是不同的，它们之间的关系如上。

## ✿ 2. 基元反应与质量作用定律

基元反应是指由反应物微粒(分子、原子、离子、自由基等)一步直接转化为产物的反应。若反应是由两个或两个以上的基元反应所组成，则该反应称为非基元反应。

对于基元反应，其反应速率与各反应物浓度的幂乘积成正比，而各浓度的方次则为反应方程式中的各反应物的化学计量数，这就是质量作用定律。

例如，有基元反应如下：



则其速率方程为

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_A c_A c_B^2$$

要注意：非基元反应决不能用质量作用定律，所以如未指明某反应为基元反应时，不能随意使用质量作用定律。



### ✿ 3. 反应速率方程及反应级数

若反应的反应速率与参加反应物质的浓度之间存在以下关系，即

$$v = k c_A^\alpha c_B^\beta c_C^\gamma$$

则称此关系式为反应的速率方程。式中的  $\alpha$  ,  $\beta$  ,  $\gamma$  分别称为A, B, C 物质的反应分级数 ,  $\alpha + \beta + \gamma = n$  便称为反应总级数。  $\alpha$  ,  $\beta$  ,  $\gamma$  的数值可为零、分数和整数，而且可正可负。k称为反应的速率常数。

应指出：若速率方程中的v及k注有下标时，如 $v_B$  ,  $k_B$  , 则表示该反应的速率方程是用物质B表示反应速率和反应速率常数。

✿ 4.具有简单级数反应速率的公式及特点

| 级数      | 微分式                           | 积分式   | 半衰期   | k的单位                                |
|---------|-------------------------------|---|---|-------------------------------------|
| 零级      | $-\frac{dc_A}{dt} = k(c_A)^0$ | $c_{A,0} - c_A = kt$                                      | $t_{1/2} = \frac{c_{A,0}}{2k}$                      | 浓度·时间 <sup>-1</sup>                 |
| 一级      | $-\frac{dc_A}{dt} = kc_A$     | $\ln \frac{c_{A,0}}{c_A} = kt$                            | $t_{1/2} = \ln 2 / k$                               | 时间 <sup>-1</sup>                    |
| 二级      | $-\frac{dc_A}{dt} = kc_A^2$   | $\frac{1}{c_A} = kt + \frac{1}{c_{A,0}}$                  | $t_{1/2} = \frac{1}{kc_{A,0}}$                      | 浓度 <sup>-1</sup> ·时间 <sup>-1</sup>  |
| n级(n≠1) | $-\frac{dc_A}{dt} = kc_A^n$   | $\frac{1}{c_A^{n-1}} - \frac{1}{c_{A,0}^{n-1}} = (n-1)kt$ | $t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)kc_{A,0}^{n-1}}$ | 浓度 <sup>n-1</sup> ·时间 <sup>-1</sup> |

✿ 4.具有简单级数反应速率的公式及特点

考试点  
kaoshidian.com



✿ 5.对峙反应、连串反应、平行反应

考试点  
kaoshidian.com



# 北京科技大学

考试点  
kaoshidian.com

## 804 物理化学A

考研命题规律分析及常考知识点精讲

### 第20讲 化学动力学（2）

主讲：王芳



www.kaoshidian.com

## 🌸 【历年真题】

🌸 例1：【2013年，选择题，10.】

🌸 某反应的反应方程式为  $A + B \rightarrow 2P$ ，对此反应叙述正确的是\_\_\_\_\_。

- (A) 此反应为二级反应      (B) 此反应为双分子反应  
(C) 此反应为基元反应      (D) 此反应各物质间的计量关系已定



✿ 例2：【2012年，选择题，11.】

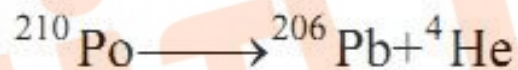
✿ 某反应进行时，反应物浓度与时间成线性关系，则此反应的半衰期与反应物初始浓度的关系是：\_\_\_\_\_

(A) 成正比      (B) 成反比      (C) 平方成反比      (D) 无关



## ❁ 【经典习题】

❁ 例1 :放射性同位素的蜕变速率符合一级反应的规律(蜕变速率与放射性同位素的数量成正比)。 $^{210}\text{Po}$  经  $\alpha$  蜕变生成稳定的  $^{206}\text{Pb}$ :



实验测得 14d 后放射性降低了 6.85%，试求  $^{210}\text{Po}$  的蜕变速率系数和半衰期，并计算它蜕变掉 90%时所需要的时间。



考试点  
kaoshidian.com



## ❁ 【经典习题】

❁ 例2：某对峙反应  $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B$ ，已知  $k_1 = 0.006 \text{ min}^{-1}$ ， $k_{-1} = 0.002 \text{ min}^{-1}$ 。

如果反应开始时只有 A，浓度为  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，试求：(1) 当 A 和 B 的浓度相等时需要的时间。(2) 经 100 min 后 A 和 B 的浓度。



## ✿ 考点二：

- ✿ 温度对反应速率的影响，动力学实验数据的处理，反应机理与速率方程

考试点  
kaoshidian.com



## ✿ 阿累尼乌斯方程

微分式：
$$\frac{d \ln k}{d t} = \frac{E_a}{RT^2}$$

指数式：
$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

积分式：
$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad \ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{T} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$



式中， $A$ 称为指前因子或表观频率因子，其单位与 $k$ 相同； $E_a$ 称为阿累尼乌斯活化能(简称活化能)，其单位为 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。上述三式是定量表示 $k$ 与 $T$ 之间的关系。常用于计算不同温度 $T$ 所对应之反应的速率常数 $k(T)$ 以及反应的活化能 $E_a$ 。

阿累尼乌斯方程只能用于基元反应或有明确级数而且 $k$ 随温度升高而增大的非基元反应。



# 北京科技大学

考试点  
kaoshidian.com

## 804 物理化学A

考研命题规律分析及常考知识点精讲

### 第21讲 化学动力学（3）

主讲：王芳



www.kaoshidian.com

### ✿ 考点三：

✿ 反应机理与速率方程

✿ 1.由有限个基元反应组合的反应机理

考试点  
kaoshidian.com



✿ 2.链反应机理

考试点  
kaoshidian.com



✿ 3.平衡态处理法和恒稳态处理法

考试点  
kaoshidian.com



## 🌸 【历年真题】

🌸 例1：【2012年，填空题，11.】

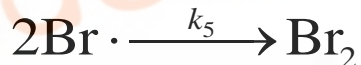
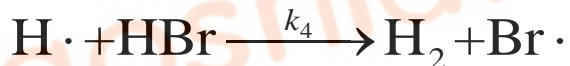
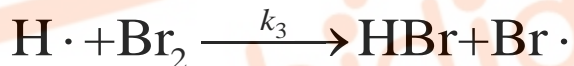
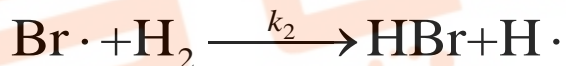
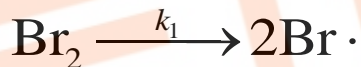
🌸 若化学反应 $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ 的反应机理拟定为：

$2\text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_2$  (快速达到平衡)  $\text{N}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$  (慢) 则总反应对 $\text{O}_2$ 是\_\_\_\_级；  
对 $\text{NO}$ 是\_\_\_\_级。



例2：【2013年，填空题，10.】

对于反应  $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$ ，有人提出了如下所示包含五个基元反应的机理，根据该反应机理，建立  $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$  的反应速率方程，为 \_\_\_\_。



考试点  
kaoshidian.com

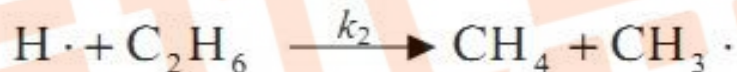
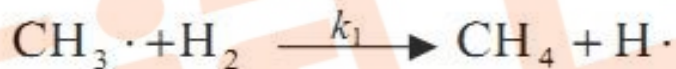


## ❁ 【经典习题】

❁ 例1：A  $\xrightarrow{k_1}$  B  $\xrightarrow{k_2}$  C 为一级连串反应，试证明若  $k_1 \gg k_2$ ，则 C 的生成速率决定于  $k_2$ ；若  $k_2 \gg k_1$ ，则决定于  $k_1$ ，即最慢的步骤是生成 C 的速率控制步骤。



✿ 例2: 反应  $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2 \longrightarrow 2\text{C}_2\text{H}_4$  的机理如下:



设第一个反应达到平衡, 平衡常数为  $K$ ; 设  $\text{H}\cdot$  处于恒稳态, 试证明:

$$\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = 2k_1 K^{1/2} [\text{C}_2\text{H}_6]^{1/2} [\text{H}_2]$$



## ✿ 本章小结：

本章知识点比较多，但是重点就一个就是反应的速率方程，从反应速率的积分形式到连串反应、对峙反应、平行反应，再到反应机理最终都会以反应速率方程的形式呈现，而在考试中也常常以与速率方程相关的知识点为考察点。并且往往会有一道大题就是考化学动力学的。在复习时建议着重理解与掌握反应速率方程的推导过程。



北京科技大学

考试点  
kaoshidian.com

804 物理化学A

考研命题规律分析及常考知识点精讲

第22讲 界面现象（1）

主讲：王芳



www.kaoshidian.com

## ✿ 本章考点：

- ✿ 引言（界面概念）
- ✿ 界面张力和界面过剩量（过剩量）
- ✿ 热力学基本方程和平衡条件
- ✿ 拉普拉斯方程
- ✿ 开尔文方程



- ✿ 吉布斯等温方程
- ✿ 润湿作用（铺展、杨氏方程）
- ✿ 界面平衡特性（界面张力、吸附作用）
- ✿ 界面速率过程



## ✿ 本章重点：

- ✿ 界面张力和界面过剩量
- ✿ 拉普拉斯方程
- ✿ 开尔文方程
- ✿ 润湿作用
- ✿ 吸附作用



## ❁ 考点一：

❁ 界面

❁ 表面张力

❁ 铺展压

❁ 界面过剩量，单位界面过剩量，吉布斯单位界面过剩量

❁ 界面热力学



## 🌸 【历年真题】

🌸 例：【2013年，选择题，13.】

🌸 一般情况下，大多数物质的表面张力与温度的关系是\_\_。

(A) 温度升高表面张力降低

(B) 温度升高表面张力增加

(C) 温度对表面张力没有影响

(D) 不能确定



## ❁ 【经典习题】

- ❁ 例1：将  $1\text{ cm}^3$  的油分散到水中，形成油滴半径为  $1\text{ }\mu\text{m}$  的乳状液，求所需的最小功。设油水之间界面张力为  $62\times 10^{-3}\text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ 。



- \* 例 2. 298K 时, 水的表面张力  $\sigma = 72.0 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ,  $(\partial\sigma/\partial T)_{p, A_s} = -0.157 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。在 298 K, 0.1 MPa 下使水的表面积可逆地增大  $1 \text{ m}^2$ , 试求过程的  $W$ ,  $Q$ ,  $\Delta H^{(\sigma)}$ ,  $\Delta S^{(\sigma)}$ ,  $\Delta G^{(\sigma)}$ 。



考试点  
kaoshidian.com



## ✿ 考点二：

- ✿ 拉普拉斯方程，开尔文方程，吉布斯等温方程

考试点  
kaoshidian.com



## ✿ 1.拉普拉斯方程与毛细现象

(1) 曲液面下的液体或气体均受到一个附加压力  $\Delta p$  的作用，该  $\Delta p$  的大小可由拉普拉斯方程计算，该方程为

$$\Delta p = 2\gamma / r$$

式中： $\Delta p$  为弯曲液面内外的压力差； $\gamma$  为表面张力； $r$  为弯曲液面的曲率半径。



- ✿ 注意：①计算  $\Delta p$  时，无论凸液面或凹液面，曲率半径  $r$  一律取正数，并规定弯曲液面的凹面一侧压力为  $p_{\text{内}}$ ，凸面一侧压力为  $p_{\text{外}}$ ， $\Delta p$  一定是  $p_{\text{内}}$  减  $p_{\text{外}}$ ，即

$$\Delta p = p_{\text{内}} - p_{\text{外}}$$

- ②附加压力的方向总指向曲率半径中心；

- ③对于在气相中悬浮的气泡，因液膜两侧有两个气液表面，所以泡内气体所承受附加压力为

$$\Delta p = 4\gamma / r$$



(2) 曲液面附加压力引起的毛细现象。当液体润湿毛细管管壁时，则液体沿内管上升，其上升高度可按下式计算

$$h = 2\gamma \cos \theta / r \rho g$$

式中： $\gamma$ 为液体表面张力； $\rho$ 为液体密度； $g$ 为重力加速度； $\theta$ 为接触角； $r$ 为毛细管内径。

注意：当液体不润湿毛细管时，则液体沿内管降低。



# 北京科技大学

考试点  
kaoshidian.com

## 804 物理化学A

考研命题规律分析及常考知识点精讲

### 第23讲 界面现象（2）

主讲：王芳



www.kaoshidian.com



## 2.开尔文公式

$$RT \ln(p_r / p) = 2\gamma M / \rho r$$

式中： $p_r$ 为液滴的曲率半径为 $r$ 时的饱和蒸气压； $p$ 为平液面的饱和蒸气压； $\rho$ ， $M$ ， $\gamma$ 分别为液体的密度、摩尔质量和表面张力。上式只用于计算在温度一定下，凸液面(如微小液滴)的饱和蒸气压随球形半径的变化。当计算毛细管凹液面(如过热液体中亚稳蒸气泡)的饱和蒸气压随曲率半径变化时，则上式的等式左边项要改写为

$$RT \ln(p_r / p)$$

无论凸液面还是凹液面，计算时曲率半径均取正数。



### ❁ 3.吉布斯吸附等温式

❁ 吉布斯用热力学方法导出能用于溶液表面吸附的吸附等温式，故称为吉布斯吸附等温式，其式如下

❁ 
$$\Gamma = -(c / RT)(\partial \gamma / \partial c)_T$$

❁ 式中： $(\partial \gamma / \partial c)_T$  为在温度T，浓度c时  $\gamma$ 随c的变化率。此式适用于稀溶液中溶质在溶液表面层中吸附量  $\Gamma$ 的计算。



## 🌸 【历年真题】

🌸 例1：【2013年，选择题，14.】

🌸 最能准确说明附加压力产生原因的是\_\_\_\_\_。

- (A) 由于存在表面
- (B) 由于在表面上存在表面张力
- (C) 由于表面张力的存在，在弯曲表面两边压力不同
- (D) 表面分子和内部分子受力不均匀



✿ 例2：【2012年，填空题，12.】

293.15 K时，水的表面张力为 $72.8 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ，密度为 $1.0 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，则曲率半径为 $10^{-8} \text{ m}$ 的凸形液滴蒸汽压与同样曲率半径凹形液滴蒸汽压之比为\_\_\_\_\_。



- ❁ 例3：【2013年，填空题，13.】
- ❁ 定温下某溶液的表面张力随浓度增大而减小，则该溶液的单位界面过剩量\_\_0。  
( 选填  $>$  ,  $=$  ,  $<$  )



## ✿ 【经典习题】

✿ 例1: 293 K 时, 苯蒸气凝结成雾, 其液滴半径为  $1\mu\text{m}$ , 求液滴界面内外的压力差, 并计算液滴饱和蒸气压比平面液体饱和蒸气压增加的百分率。已知 293 K 时液体苯的密度为  $0.879\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , 表面张力  $\sigma = 28.9 \times 10^{-3}\text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ 。



✿ 例2：298K 时，乙醇水溶液的表面张力与浓度  $c$  的关系为：

$$\frac{\sigma}{\text{N} \cdot \text{m}^{-1}} = 72 \times 10^{-3} - 0.50 \times 10^{-6} \frac{c}{\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}} + 0.20 \times 10^{-9} \left( \frac{c}{\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}} \right)^2$$

试计算浓度为  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时的单位界面吸附量  $\Gamma_2^{(1)}$ 。



考试点  
kaoshidian.com



# 北京科技大学

考试点  
kaoshidian.com

## 804 物理化学A

考研命题规律分析及常考知识点精讲

### 第24讲 界面现象（3）

主讲：王芳



www.kaoshidian.com

### ✿ 考点三：

✿ 润湿作用，杨氏方程，界面平衡特性，界面速率过程、吸附

✿ 1. **润湿**为固体(或液体)的表面上的一种流体(如气体)被另一种流体(如液体)所替代的现象。

✿ 2. **铺展系数**



### ✿ 3.接触角与杨氏方程：

为判断润湿程度而引进接触角  $\theta$ ，如将液体滴在固体表面时，会形成一定形状的液滴，在气、液、固三相交界处，气液表面张力与固液界面张力之间的、并将液体夹在其中的夹角，称为接触角，其角度大小取决于三种表(界)面张力的数值，它们之间的关系如下

$$\cos \theta = (\gamma^s - \gamma^{ls}) / \gamma^l$$

✿ 上式称为杨氏方程。式中： $\gamma^s$ ， $\gamma^{ls}$ ， $\gamma^l$ 分别表示在一定温度下的固 - 气、固 - 液及气 - 液之间的表(界)面张力。杨氏方程只适用光滑的表面。

## ✿ 4.铺展

✿ 铺展是少量液体在固体表面上自动展开并形成一层薄膜的现象。用铺展系数 $S$ 作为衡量液体在固体表面能否铺展的判据，其与液体滴落在固体表面前后的表(界)面张力关系有

$$S = -\Delta G_s = \gamma^s - \gamma^{ls} - \gamma^l$$

$S \geq 0$ 则液体能在固体表面上发生铺展；若 $S < 0$ 则不能铺展。



## ✿ 5 . 朗缪尔吸附等温式

朗缪尔吸附等温式基于四项假设：固体表面是均匀的；吸附为单分子层吸附；吸附在固体表面上的分子之间无相互作用力；吸附平衡是动态的。所导得的吸附等温式为

$$\theta = \frac{bp}{1 + bp}$$

式中： $\theta$ 称覆盖率，表示固体表面被吸附质覆盖的分数； $b$ 为吸附平衡常数，又称吸附系数， $b$ 值越大则表示吸附能力越强； $p$ 为吸附平衡时的气相压力。

- 实际计算时，朗缪尔吸附等温式还可写成

$$V^a / V_m^a = bp / (1 + bp)$$

- 式中： $V_m^a$ 表示吸附达饱和时的吸附量； $V^a$ 则表示覆盖率为 $\theta$ 时之平衡吸附量。注意，朗缪尔吸附等温式只适用于单分子层吸附。



## 🌸 【历年真题】

🌸 例1：【2013年，选择题，15.】

🌸 接触角是指\_\_\_\_\_。

(A) 气，液经过液体与液，固之间的夹角

(B) 液，气经过气相与气，固之间的夹角

(C) 气，固经过固相与固，液之间的夹角

(D) 液，气经过气相和固相与固，液之间的夹角



✿ 例2：【2012年，填空题，13.】

✿ 20°C时，已知水、汞的表面及界面张力数据如下： $\sigma_{\text{水}}=72.8 \times 10^{-3} \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ ， $\sigma_{\text{汞}}=4.83 \times 10^{-1} \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ ， $\sigma_{\text{水-汞}}=3.75 \times 10^{-1} \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ ，判断水能否在汞的表面上展开\_\_\_\_\_，理由是\_\_\_\_\_。



✿ 例3：【2011年，选择题，8.】

✿ 下面对于物理吸附的描述，哪一条不正确：

- (A) 吸附力基于范德华力，吸附一般没有选择性
- (B) 吸附较稳定，不易解吸
- (C) 吸附层可以是单分子层或多分子层
- (D) 吸附速度较快，吸附热较小



## ✿ 【经典习题】

✿ 例1 :已知 293 K 时乙醇的表面张力为  $22.0 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ，汞的表面张力为  $471.6 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ，汞与乙醇的界面张力为  $364.3 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ，试问乙醇能否在汞表面上铺展？



✿ 例2 : 473 K 时研究  $O_2$  在某催化剂上的吸附作用, 当气态  $O_2$  的平衡压力为 0.1 及 1 MPa 时, 测得每克催化剂吸附  $O_2$  的量分别为 2.5 及  $4.2 \text{ cm}^3$  (STP)。设吸附作用服从兰缪尔吸附等温式, 计算当  $O_2$  的吸附量为饱和吸附量的一半时, 相应的  $O_2$  的平衡压力。



## ❁ 本章小结：

本章主要研究物质的界面现象，涉及到物质界面的方方面面知识点，重点是界面过剩量、拉普拉斯方程、开尔文方程、润湿作用等，知识点虽然比较多，但是公式简单，只要掌握住本章的主要公式就掌握了本章的精髓。



# 北京科技大学

考试点  
kaoshidian.com

## 804 物理化学A

考研命题规律分析及常考知识点精讲

### 第25讲 电解质溶液（1）

主讲：王芳



www.kaoshidian.com

## ✿ 本章考点：

- ✿ 电解质溶液的平衡性质  
( 活度、平均离子活度、溶剂渗透因子 )
- ✿ 离子的电迁移率和迁移数
- ✿ 电解质溶液的电导率  
( 摩尔电导率、电导率的相关计算 )



✿ 本章重点：

- ✿ 电解质溶液的活度
- ✿ 离子的电迁移率和迁移数
- ✿ 电解质溶液的电导率



## ✿ 考点一：

- ✿ 第一类电解质溶液
- ✿ 强、弱电解质
- ✿ 离子强度

考试点  
kaoshidian.com



- ✿ 活度
- ✿ 离子平均活度
- ✿ 溶剂渗透因子
- ✿ 德拜-休克尔极限公式

考试点  
kaoshidian.com



## 🌸 【历年真题】

🌸 例：【2013年，填空题，17.】

🌸 质量摩尔浓度为 $b$ 的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 水溶液的离子强度是\_\_\_\_\_。

考试点  
kaoshidian.com



## ❁ 【经典习题】

❁ 例1 :已知 298 K 时  $1.00 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  NaCl 水溶液的离子平均活度因子  $\gamma_{\pm} = 0.659$  , 溶剂渗透因子  $\varphi = 0.936$  , 计算该溶液的离子平均浓度、离子平均活度、电解质活度、溶剂活度和活度因子。



- ✿ 例2：设  $0.001 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$   $\text{ZnSO}_4$  水溶液的离子平均活度因子与离子强度的关系服从德拜-休克尔极限公式，计算 298 K 时该溶液的离子平均活度因子和溶剂渗透因子。



# 北京科技大学

考试点  
kaoshidian.com

## 804 物理化学A

考研命题规律分析及常考知识点精讲

### 第26讲 电解质溶液（2）

主讲：王芳



www.kaoshidian.com

## ✿ 考点二：

- ✿ 电解质溶液导电机理
- ✿ 离子的电迁移率和迁移数

考试点  
kaoshidian.com



- ✿ 电导率
- ✿ 摩尔电导率
- ✿ 无限稀释摩尔电导率

考试点  
kaoshidian.com



- ✿ 迁移数和电导率的关系
- ✿ 离子的摩尔电导率
- ✿ 离子独立运动定律

考试点  
kaoshidian.com



## 🌸 【历年真题】

🌸 例1：【2013年，选择题，16.】

对于同一电解质的水溶液，当其浓度逐渐增加时，以下何种性质将随之增加。

- (A) 在稀溶液范围内的电导率
- (B) 摩尔电导率
- (C) 电解质的离子平均活度系数
- (D) 离子淌度



❁ 例2：【2013年，填空题，16.】

❁ 离子的极限摩尔电导率  $\Lambda_m^\infty(\frac{1}{2}Ca^{2+})$  及  $\Lambda_m^\infty(Br^-)$  分别为  $59.4 \times 10^{-4}$  与  $78.4 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ，则  $\Lambda_{CaBr_2}^\infty = \underline{\hspace{2cm}} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。



## ❁ 【经典习题】

- ❁ 例1：用银作电极电解 KCl 溶液。电解前每 100 g 溶液含 KCl 0.7422 g，电解后阳极区溶液为 117.51 g，含 KCl 0.6659 g，测得银库仑计中析出银 0.6136 g。已知阳极反应为  $\text{Ag} + \text{Cl}^- \longrightarrow \text{AgCl(s)} + \text{e}^-$ ，求  $\text{K}^+$  和  $\text{Cl}^-$  的迁移数。



✿ 例2: 将某电导池盛以  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  KCl 溶液, 在 298 K 时测得其电阻为  $161.5 \Omega$ , 换以  $2.50 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{K}_2\text{SO}_4$  溶液后测得电阻为  $326 \Omega$ 。已知 298 K  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  KCl 溶液的电导率为  $0.14114 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ , 求  $\text{K}_2\text{SO}_4$  溶液的电导率和摩尔电导率。



## ❁ 本章小结：

本章主要是电解质溶液的相关知识，分为电解质溶液的平衡性质、传递性质和反应速率性质。其中电解质溶液的平衡性质和传递性质是重点，而电解质溶液的活度、迁移和电导率则是重中之重。在学习时建议重点学习这三部分。



北京科技大学

考试点  
kaoshidian.com

804 物理化学A

考研命题规律分析及常考知识点精讲

第27讲 电化学(1)

主讲：王芳



www.kaoshidian.com

## ✿ 本章考点：

- ✿ 引言（基本概念）
- ✿ 原电池的电动势和界面电势差
- ✿ 电化学系统的热力学



- ✿ 电池反应的电势和标准电势  
( 电势的计算、能斯特方程、温度系数 )
- ✿ 电极反应的电势和标准电势  
( 电极反应的表示、电极反应的能斯特方程 )



- ✿ 各种类型的电极和标准电池（电池/电极表示方法）
- ✿ 电化学平衡的计算
- ✿ 电化学动力学（电极反应速率、超电势）



## ✿ 本章重点：

- ✿ 电池反应的电势和标准电势
- ✿ 电极反应的电势和标准电势
- ✿ 电化学平衡的计算



## 🌸 考点一：

🌸 引言（基本概念），原电池的电动势和界面电势差，电化学系统的热力学

考试点  
kaoshidian.com



- ✿ 1.电极反应、电池反应、阴极和阳极、正极和负极、原电池、电解池
- ✿ 2.电池反应的热力学与动力学特征；
- ✿ 3.原电池书写惯例；
- ✿ 4.原电池的电动势；



- ✿ 5.接触电势和液接电势；
- ✿ 6.盐桥；
- ✿ 7.电化学平衡判据；

考试点  
kaoshidian.com



## 🌸 【历年真题】

🌸 例：【2013年，选择题，17.】

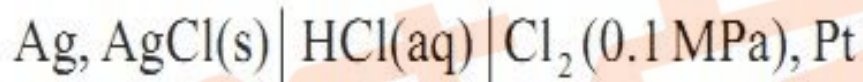
电解水产生氧气和氢气时，若外电路通过了 $0.4\text{ mol}$ 的电子，则\_\_\_\_\_。

- (A) 阳极产生 $0.2\text{ mol}$ 的氧气      (B) 阴极产生 $0.2\text{ mol}$ 的氧气  
(C) 阳极产生 $0.2\text{ mol}$ 的氢气      (D) 阴极产生 $0.2\text{ mol}$ 的氢气



❁ 【经典习题】：

❁ 例1：25℃时电池



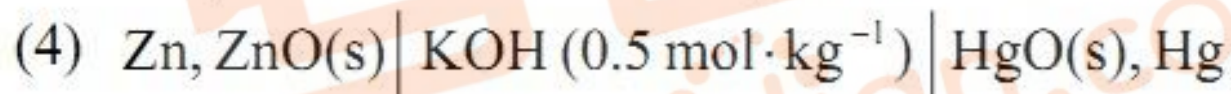
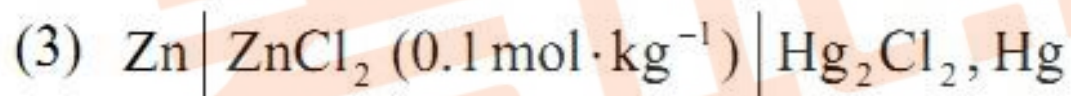
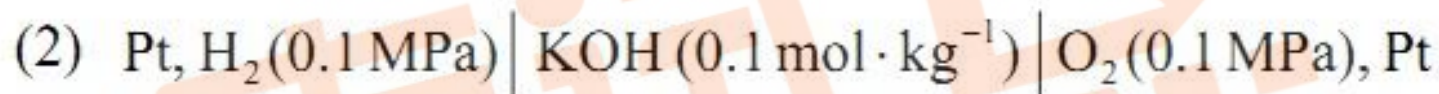
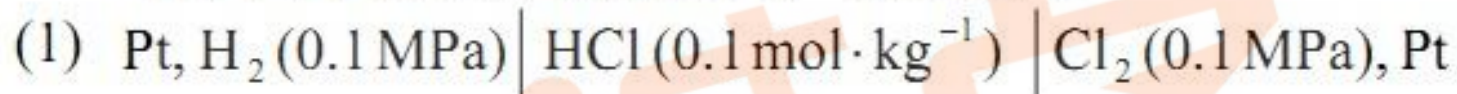
的电池反应电势为 1.1362 V，电池反应电势的温度系数为  $-5.95 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$ 。试计算电池反应



在 25℃时的  $\Delta_r G_m$ 、 $\Delta_r S_m$  和  $\Delta_r H_m$ 。



✿ 例2 : 写出下列电池的电极反应和电池反应:



# 北京科技大学

考试点  
kaoshidian.com

## 804 物理化学A

### 考研命题规律分析及常考知识点精讲

#### 第28讲 电化学（2）

主讲：王芳



www.kaoshidian.com

## ✿ 考点二：

- ✿ 电池反应的电势和标准电势，电极反应的电势和标准电势，各种类型的电极和标准电池

考试点  
kaoshidian.com



- ✿ 1. 电池反应的电势（电池电势与电池反应电势的区别）；
- ✿ 2. 电池反应的书写；

考试点  
kaoshidian.com



- ✿ 3. 电池反应的标准电势；
- ✿ 4. 能斯特方程；

考试点  
kaoshidian.com



- ✿ 5. 电池反应的温度系数；
- ✿ 6. 标准氢电极；

考试点  
kaoshidian.com



- ✿ 7.电极反应的标准电势与书写惯例；
- ✿ 8.电极反应的能斯特方程；

考试点  
kaoshidian.com



- ✿ 9.金属-金属离子电极；
- ✿ 10.金属汞齐-金属离子电极；
- ✿ 11.铂-非金属-非金属离子电极；
- ✿ 12.氧化-还原电极；

考试点  
kaoshidian.com



- ✿ 13.金属-微溶盐-微溶盐的负离子电极；
- ✿ 14.离子选择性电极；
- ✿ 15.标准电极

考试点  
kaoshidian.com



## 🌸 【历年真题】

🌸 例1：【2011年，填空题，5.】

🌸 已知电池： $\text{Pt}|\text{H}_2(\text{p}^\theta)|\text{H}_2\text{SO}_4(\text{b}=0.01\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})|\text{O}_2(\text{p}^\theta)|\text{Pt}$

在298.15K时的电动势 $E=1.229\text{V}$ ，液态水的 $\Delta_f H_m^\theta(298.15\text{K})=-285.84\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，则该电池所对应的电池反应为\_\_\_\_；电池电动势的温度系数为\_\_\_\_；所对应电池反应的 $\Delta_r H_m$ 为\_\_\_\_；所对应电池反应的 $\Delta_r G_m$ 为\_\_\_\_；所对应电池反应的 $\Delta_r S_m$ 为\_\_\_\_。



✿ 例2：【2013年，选择题，18.】

✿ 在25°C时，电池 $\text{Pb(Hg)}(a_1)|\text{Pb(NO}_3)_2(\text{aq})|\text{Pb(Hg)}(a_2)$ 中 $a_1 > a_2$ ，则其电动势 $E$ \_\_\_\_\_。

(A)  $>0$       (B)  $<0$       (C)  $=0$       (D) 无法确定



## ❁ 【经典习题】

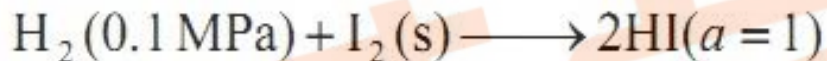
❁ 例1：25℃时电池



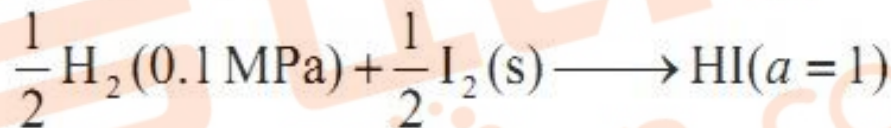
的电池反应电势为 1.227 V,  $0.005 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$   $\text{ZnCl}_2$  溶液的离子平均活度因子  $\gamma_{\pm} = 0.789$ 。计算该电池在 25℃时电池反应的标准电势。



✿ 例2：试为反应



设计电池，并计算 25℃时 (1) 电池反应的标准电势  $E^\ominus$ ；(2) 标准摩尔反应吉布斯函数  $\Delta_r G_m^\ominus$ ；(3) 标准平衡常数  $K^\ominus$ ；(4) 若将上述反应写成



所得结果有何变化？



考试点  
kaoshidian.com



# 北京科技大学

考试点  
kaoshidian.com

## 804 物理化学A

考研命题规律分析及常考知识点精讲

### 第29讲 电化学（3）

主讲：王芳



www.kaoshidian.com

### ✿ 考点三：

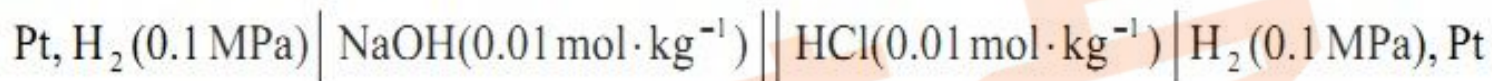
✿ 电化学平衡的计算，电极反应速率，超电势

考试点  
kaoshidian.com



## ❁ 【经典习题】

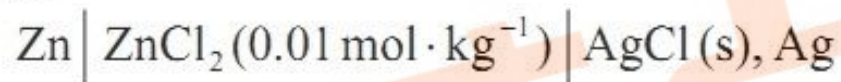
❁ 例1：已知电池



在  $25^\circ\text{C}$  时的电池反应电势为  $0.587 \text{ V}$ ，同温度下  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ NaOH}$  和  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ HCl}$  溶液的  $\gamma_{\pm}$  都等于  $0.904$ ，求水的离子积  $K_w^\ominus$ 。



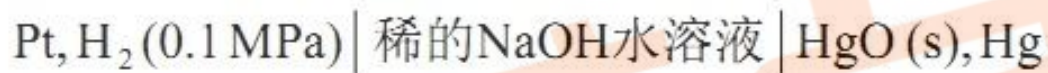
✿ 例2 : 已知电池



在  $25^\circ\text{C}$  时的电池反应电势为  $1.1566 \text{ V}$ ，其他数据可查表 17-3，求  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ ZnCl}_2$  溶液的离子平均活度、离子平均活度因子及  $\text{ZnCl}_2$  的活度。



✿ 例3：已知 25℃ 时电池



的电池反应电势为 0.9265 V， $\text{H}_2\text{O(l)}$  的标准摩尔生成焓为  $-285.830 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。各物质的标准摩尔熵为： $\text{HgO}$ ， $70.29 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ； $\text{Hg(l)}$ ， $76.02 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ； $\text{O}_2(\text{g})$ ， $205.138 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ； $\text{H}_2(\text{g})$ ， $130.684 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ； $\text{H}_2\text{O(l)}$ ， $69.91 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。求 25℃ 时  $\text{HgO}$  的分解压。



## ❁ 本章小结：

本章主要是电化学方面的基本知识，重点是电化学平衡方面的电池电势和标准电势以及电极电势和标准电势，还有与之相关的热力学计算。在考试中也是重点考察这方面的知识点，建议在复习时以此为着眼点，重点把握。

