2018 年中国石油大学（华东）
814 物理化学全套考研资料

（含重点知识核心考点，历年真题及答案，校内本科生习题集）

交流互动

为了方便大家交流，欢迎加入物理化学考研交流群：295976617。群里面物化学长专门解答各位考研中遇到的物理化学问题，欢迎加入！

我们这套资料的核心是学长和学姐，总结了核心考点和真题答案。重点知识核心考点将中国石油大学（华东）考试的重难点全部总结，大家可以很快速的抓住重点及难点。真题答案采用详细点拨考点，给出的不仅仅是一个答案，包括归纳知识点，非常详细清晰。不会的题可以加入物化考研交流群交流。

备考须知

考试参考书目：

1. 物理化学（上、下册）（第五版），天津大学物理化学教研组编，高等教育出版社，2009。

2、南京大学傅献彩物理化学上下册

全套资料描述清单

本套资料最新整理，包含了中国石油大学(华东)814物理化学考研必备的核心资料 ,纸质资料包括 3 本书，由以下部分组成：

第一本书：中国石油大学(华东)2018 年考研重点知识核心考点；共 341 页

第二本书：1998-2016 年真题及答案；共 145 页

此答案更正了其他店家给出的答案中的错误，并且给出了详细的考点

第三本书：中国石油大学(华东)复习习题库；共 228 页

考研鸟提示：根据 2001-2016 年中国石油大学（华东）物理化学考研真题的特点，注意以下两个方面

1、真题中有往年的很多原题，如 2016 年选择题 7、8、11 都是往年的原题

2、真题选择题和大题会有在考研鸟提供的中国石油大学(华东)物理化学考研习题库的原题。如 2016 年计算题第 7 题为习题三中的原题，请大家重视。

第一本书：2018 年中国石油大学(华东)考研重点知识核心考点；

共 341 页

本考研重点知识核心考点是学长解答完中国石油大学(华东)考研真题后，根据中国石油大学(华东)考研真题总结的考研核心考点。

中国石油大学(华东）

814 物理化学

2018 版

考研重点知识讲解

考研鸟独家提供

www.kaoyanniao.com

QQ：2376541525

微信公众号:kaoyanniao

淘宝二维码

2018 版序

说明：本书为 2018 年中国石油大学(华东)物理化学复习全书的最新版本。本书新增每个知识点的考点和历年考研真题，同时在每个知识点后给出了每个知识点常考的题目，大家有问题不会的题可以咨询我们。另外在每章后附录了本章重要公式，供大家在学完一章后做一个深度总结。

关于中国石油大学(华东)物理化学的复习计划：

第一轮复习：学习课本知识，尽量细致，每个知识点都复习到，复习每一章的知识后要做一下课后思考题，习题。作为对每一章的一个单元测试。

第二轮复习：选择考研鸟提供的中国石油大学(华东)物理化学复习全书 2018 年版，本书含有物理化学每年常考知识点解析，考研真题解析。包含的考研题为知识点比较典型的考题，供大家复习时了解真题是如何考，所考知识点是什么。

第三轮复习：选择中国石油大学(华东)历年的物理化学考研真题，做真题过程中不会的知识点要回到书本弄懂。争取真题考的每个知识点都弄懂，知道考的是什么，如何解答。

对本书中有疑问的部分可以咨询考研鸟 QQ：2376541525

欢迎加入物理化学考研交流群：群号 295976617

考研路上有我们陪伴，你不再迷茫。

选择考研鸟，你不再孤单。

2017 **年初**

考研鸟考研了

www.kaoyanniao.com

目录

2018 版序 3
目录 5
2017 年中国石油大学（华东）814 物理化学考研大纲 9
第 1 章　　热力学第一定律 13
核心考点 13
1.1 气体分子运动论 13
1.2 实际气体方程 15
1.3 常用的状态方程 16
1.4 热力学第一定律的数学表达式 17
1.5 准静态过程和可逆过程 19
1.6 焓 21
1.7 热容 25
1.8 热力学第一定律对理想气体的应用 26
1.9 Joule-Thomson 效应---实际气体的 ΔU 和 ΔH 36
1.10 热化学 42
1.11 赫斯定律（Hess's Law） 46
1.12 反应焓变与温度的关系----基尔霍夫定律 48
1.13 绝热反应----非等温反应 49
1.14 几种热效应 50
本章重要公式 54
第 2 章 热力学第二定律 59
核心考点 59
2.1 熵的概念 59
2.2 克劳修斯不等式 63
2.3 熵变的计算 65
2.4 热力学第二定律的本质和熵的统计意义 69
2.5 亥姆霍兹自由能和吉布斯自由能 72

2.6 ΔG、ΔF 的计算与应用 74
2.7 几个热力学函数间的关系 76
2.8 应用举例 79
2.9 单组分体系的两相平衡 83
2.10 热力学第三定律与规定熵 86
本章重要公式 89
第 3 章 化学势 95
核心考点 95
3.1 多组分系统的组成表示法 95
3.2 偏摩尔量 97
3.3 化学势 99
3.4 稀溶液中的两个经验定律 102
3.5 混合气体中各组分的化学势 105
3.6 理想溶液 108
3.7 稀溶液中各组分的化学势 111
3.8 稀溶液的依数性 113
3.9 Gibbs-Duhem 公式 119
3.10 非理想溶液 121
本章重点公式 122
第 4 章 相平衡 131
核心考点 131
4.1 相律 131
4.2 Clausius-Clapeyron 方程 135
4.3 二组分体系的相图及其应用 137
4.4 分配定律—溶质在两互不相溶液相中的分配 157
第 5 章化学平衡 161
5.1 化学反应的平衡常数和等温方程式 161
5.2 平衡常数的表示式 163
5.3 复相化学平衡 166

5.4 标准生成吉布斯自由能 168
5.5 温度、压力及惰性气体对化学平衡的影响 170
本章重点公式 173
第 6 章 统计热力学 175
核心考点 175
6.1 基本概念的考察 175
6.2 Boltzmann 公式的讨论 177
6.3 配分函数 179
6.4 配分函数的分离 184
6.5 各配分函数的求法及其对热力学函数的贡献 186
第 7 章 电解质溶液 201
核心考点 201
7.1 电化学的基本概念和法拉第定律 201
7.2 离子的电迁移和迁移数 203
7.3 电导 208
7.4 强电解质溶液理论简介 217
第 8 章 可逆电池的电动势及其应用 225
核心考点 225
8.1 可逆电池的书写方法及电动势的取号 225
8.2 可逆电池的热力学 228
8.3 电极电势和电池的电动势 232
8.4 浓差电池和液体接界电势的计算公式 237
8.5 电动势测定的应用 241
第 9 章 电极与极化作用 245
核心考点 245
9.1 基本概念 245
9.2 电解时电极上的竞争反应 247
本章重点公式 253
第 10 章 化学动力学 260
核心考点 260

10.1 基本概念 260
10.2 具有简单级数的反应 262
10.3 几种典型的复杂反应 267
10.4 温度对反应速率的影响 275
10.5 稳态近似法 279
本章重要公式 282
第 11 章化学动力学二 288
核心考点 288
11.1 碰撞理论 288
11.2 过渡态理论 290
11.3 在溶液中进行反应 293
11.4 催化剂与催化作用 298
第 12 章 界面现象 302
核心考点 302
12.1 表面张力及表面 Gibbs 自由能 302
12.2 弯曲表面上的附加压力和蒸气压 304
12.3 溶液的表面吸附 310
12.4 液-固界面 313
12.5 固体表面的吸附 316
本章重要公式 320
第 13 章 胶体分散体系和大分子溶液 324
核心考点 324
13.1 基本概念 324
13.2 溶胶的动力性质 327
13.3 溶胶的光学性质 328
13.4 溶胶的电学性质 330
13.5 溶胶的稳定性和聚沉作用 333
13.6 Donnan 平衡和聚电解质溶液的渗透压 336
本章重要公式 338

2017 年中国石油大学（华东）814 物理化学考研大纲

考试科目名称：物理化学　　考试时间：180 分钟，满分：150 分

一、考试要求：

《物理化学》是大学本科化学及化工专业的一门重要专业基础理论课。它是从物质的物理现象和化学现象的联系入手探求化学变化基本规律的一门科学。主要内容包括气体 *PVT* 关系、热力学第一定律、热力学第二定律、统计热力学初步、多组分系统热力学、化学平衡、相平衡、化学动力学、电化学、界面现象及胶体化学。要求考生熟练掌握物理化学的基本概念、基本原理及计算方法，并具有综合运用所学知识分析和解决实际问题的能力。在物理化学实验的相关内容中，要求掌握常用的物理化学实验方法和测试技术，包括物理量的测量（包括原理、计算式、测定步骤、数据处理及误差分析）和常用物理化学仪器的使用（原理及装置、测量精度、使用范围、注意事项等）。

二、考试内容：

1．气体的 *PVT* 关系

（1）理想气体状态方程及微观模型
（2）理想气体混合物，道尔顿定律及阿马格定律
（3）气体的液化及临界参数
（4）真实气体状态方程—范德华方程
（5）对应状态原理及普遍化压缩因子图

2．热力学第一定律

（1）热力学基本概念及热力学第一定律
（2）可逆过程及可逆体积功的计算
（3）恒容热、恒压热及焓
（4）热容及恒容变温过程、恒压变温过程热的计算
（5）焦耳实验，节流膨胀过程、理想气体的热力学能及焓
（6）气体可逆膨胀、压缩过程，理想气体绝热过程及绝热可逆过程方程
（7）相变过程热的计算
（8）化学计量数，反应进度和标准摩尔反应焓
（9）化学反应热的计算—标准摩尔生成焓及标准摩尔燃烧焓
（10）化学反应热与温度的关系
（11）绝热反应 — 非等温反应

3. 热力学第二定律

（1）卡诺循环及卡诺定理
（2）自发过程特征、热力学第二定律的经典表述、本质
（3）熵定义及熵的统计意义、克劳修斯不等式及熵增原理、熵判据
（4）环境熵变的计算
（5）单纯 PVT 变化熵变的计算
（6）相变过程熵变的计算

（7）热力学第三定律、标准熵及化学变化过程熵变的计算
（8）亥姆霍兹函数和吉布斯函数定义、物理意义及变化值的计算、判据
（9）热力学基本方程、麦克斯韦关系式及其应用
（10）克拉佩龙方程及外压对液体饱和蒸汽压的影响

4. 多组分系统热力学

(1) 偏摩尔量的定义、物理意义、集合公式以及偏摩尔量间的关系
(2) 化学势定义、化学势与温度、压力的关系、化学势判据及应用
(3) 气体组分的化学势
(4) 稀溶液的两个经验定律—拉乌尔定律、亨利定律及其应用
(5) 理想液态混合物
(6) 理想稀溶液中任一组分的化学势表示式及分配定律
(7) 稀溶液的依数性
(8) 逸度及逸度因子
(9) 活度及活度因子-真实液态混合物及真实溶液

5. 化学平衡

（1）化学反应平衡条件
（2）化学反应的平衡常数与等温方程式
（3）平衡常数表示式
（4）复相反应化学平衡
（5）平衡组成的计算
（6）标准摩尔生成吉布斯函数的定义及其应用
（7）温度对标准平衡常数的影响—化学反应等压方程
（8）其他因素对理想气体化学反应平衡的影响
（9）真实气体反应的化学平衡
（10）常压下液态混合物和溶液中的化学平衡

6. 相平衡

（1）多组分系统平衡的一般条件
（2）相律及其应用
（3）杠杆规则
（4）单组分系统相图分析
（5）二组分理想液态混合物的气-液平衡相图及分析
（6）二组分真实液态混合物的气-液平衡相图及分析
（7）精馏原理
（8）二组分液态部分互溶及完全不互溶系统的气-液平衡相图
（9）二组分固态不互溶系统液—固平衡相图
（10）二组分固态互溶系统液—固平衡相图
（11）生成化合物的二组分凝聚系统相图
（12）三组分系统的图解表示方法及有一对液体部分互溶系统的相图

7. 电化学

（1）电化学基本概念、电解质溶液的导电机理及法拉第定律

（2）离子的电迁移、离子迁移数的定义及计算
（3）电导、电导率、摩尔电导率的定义、计算及电导测定的应用
（4）离子独立运动定律及离子的摩尔电导率
（5）电解质的平均离子活度因子、离子强度
（6）强电解质溶液理论简介及德拜—休克尔极限公式
（7）可逆电池条件、可逆电池的书写方法、可逆电池电动势的测定
（8）原电池热力学计算和能斯特方程的应用
（9）电动势产生机理
（10）电极电势、液体接界电势和电池电动势
（11）可逆电极的种类
（12）电动势测定的应用（含原电池设计方法）
（13）分解电压、极化作用
（14）电解时电极上的竞争反应

8. 统计热力学初步

（1）粒子各种运动形式的能级、能级简并度
（2）能级分布的微观状态数及总微观状态数
（3）最概然分布与平衡分布
（4）波耳兹曼分布公式、各项含义及简单计算
（5）粒子配分函数的定义、物理意义、分子的全配分函数--析因子性质
（6）各配分函数的求法及其对热力学函数的贡献

9. 界面现象

（1）表面吉布斯函数及界面张力
（2）弯曲液面的附加压力和微小液滴的饱和蒸汽压、毛细现象
（3）亚稳状态及新相生成
（4）固体表面上的吸附作用—物理吸附和化学吸附、等温吸附、Langmuir 吸附理论及吸附公式的简单应用、BET 吸附理论及吸附公式中各物理量含义
（5）固-液界面：接触角、杨氏方程及润湿现象
（6）溶-液界面：溶液的表面吸附、表面过剩及吉布斯吸附等温式
（7）表面活性剂定义、种类及其作用，表面活性剂在溶液中的存在方式

10. 化学动力学

（1）化学反应速率表示法
（2）化学反应速率方程、质量作用定律、反应分子数及反应级数、速率常数
（3）速率方程的积分形式
（4）速率方程的确定
（5）温度对反应速率的影响、阿累尼乌斯公式、活化能及其与反应热的关系
（6）典型复合反应
（7）链反应
（8）复合反应速率的近似处理方法
（9）气体反应的碰撞理论
（10）过渡状态理论
（11）光化反应—光化学反应特点、初级反应和次级反应、光化学定律、光化

学反应机理及速率方程、温度对光化学速率的影响、光化平衡反应
（12）催化作用的通性及多相催化反应的步骤

11. 胶体化学

（1）胶体的定义和胶体的基本特性
（2）溶胶的制备及净化
（3）胶体分散系统的基本性质—光学性质（丁铎尔效应及瑞利公式）、电学性质、动力性质
（4）双电层理论和ξ电位
（5）憎液溶胶的胶团结构
（6）憎液溶胶的稳定与聚沉
（7）乳状液
（8）Donnan 平衡和高分子溶液的渗透压

12. 物理化学实验（不超过试题总分数的 10%）

物理化学实验的特点是利用物理方法研究化学系统变化规律。实验中常用到多种物理测量仪器，因此应注意基本测量技术的基本原理和方法。物理化学实验包含以下内容：

（1）化学热力学实验

量热、化学平衡及相平衡实验。包括：燃烧热测定、液体饱和蒸气压测定、氨基甲酸铵分解平衡、二组分沸点-组成相图的制作、二组分金属固-液平衡相图的测绘。

（2） 电化学实验

可逆电池电动势的测定。

（3）化学动力学实验

测定反应速率常数、反应级数和活化能等动力学参数，包含的实验：过氧化氢分解及乙酸乙酯皂化反应。

（4）界面现象与胶体化学实验

溶液表面吸附和表面张力测定、用粘度法测定聚合物的摩尔质量。

＊ 考生应掌握上述物理化学实验中常用的基本测量技术、控制技术及仪器的工作原理、使用方法：

（1）温度的测量与控制 水银温度计和热电偶温度计的使用和校正;恒温水浴的装配和使用。
（2）压差计的使用；气压计的使用和校正；真空泵的使用及注意事项。
（3）电位差计的原理及正确使用。标准电池、检流计、参比电极的使用。电导率仪的使用。
（4）阿贝折射仪的原理及使用。
（5）氧弹及燃烧热测定装置的操作、压片机、高压氧气瓶的使用。

三、参考书目

1、物理化学（上、下册）（第五版），天津大学物理化学教研组编，高等教育出版社，2009。
2、物理化学（上、下册）（第五版），傅献彩、沈文霞等编，高等教育出版社，2005。
3、物理化学实验（第二版），刘金河、杨国华、张在龙、孙在春编著，中国石油大学出版社，2007。

*** 参考书目 1 和 2 可任选其一。**

第1章 热力学第一定律

核心考点

1.1 气体分子运动论

考点：分子运动的速率分布, Maxwell 速率分布定律

分子速率的三个统计平均值——最概然速率、数学平均速率与根均方速率

考试形式：结合公式考察选择题、计算题

1.1.1、理想气体状态方程：PV=nRT

1.1.2、分子运动的速率分布, Maxwell 速率分布定律

主要掌握分子速率的三个统计平均值——最概然速率、数学平均速率与根均方速率

$$\text{Maxwell 分子 } f(v)=\frac{4}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{m}{2kT}\right)^{1.5}\exp\left[\frac{-mv^2}{2kT}\right]v^2$$

分子速率分布曲线与温度及分子质量的关系，结论

1、温度低时分子速率分布较集中，温度高时分子速率分布较宽

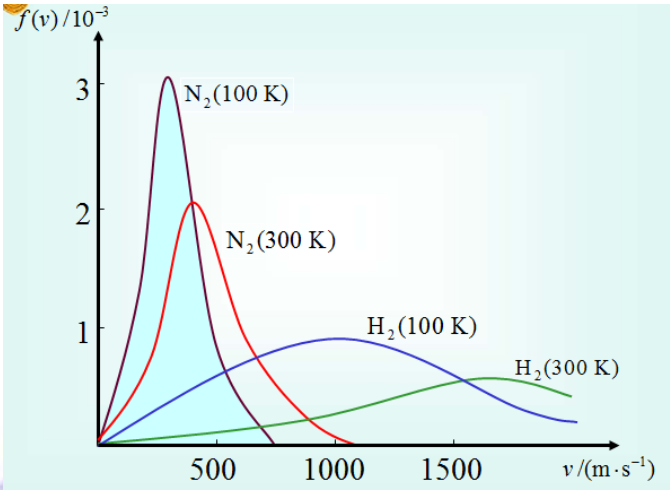
2、在 Maxwell 速率分布曲线上，最高点所对应的速率称为最概然速率

$v_{\mathrm{m}}=\sqrt{\frac{2RT}{M}}$ 最概然速率与分子的质量或摩尔质量的平方根成反比

3、所有分子速率的数学平均值称为分子的平均速率 $v_{\mathrm{a}}=\sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$

4、根均方速率为 $u=\sqrt{\frac{3kT}{m}}$

三种速率之比为 $v_{\mathrm{m}}:v_{\mathrm{a}}:u=\sqrt{\frac{2kT}{m}}:\sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}:\sqrt{\frac{3kT}{m}}=1:1.128:1.224$



1.1.3、气体分子在重力场中的分布

$$p = p_0 \exp(-\frac{Mgh}{RT})$$

由于在同一温度下，密度与单位体积内分子数和压力成正比，所以有

$$\frac{p}{p_0} = \frac{n}{n_0} = \frac{\rho}{\rho_0}$$

则分子在重力场中分布的 Boltzmann 公式

$$\rho = \rho_0 \exp(-\frac{mgh}{kT}) \text{ 或 } n = n_0 \exp(-\frac{mgh}{kT})$$

考研鸟点评：此节主要考试形式为选择题。基本概念考察居多

1.2 实际气体方程

压缩因子：Z=PV/nRT,其中 P 和 V 为实际气体的 P 和 V.压缩因子的意义。

$pV_m = ZRT$ 则 $Z = \frac{pV_m}{RT}$

1、对于理想气体，任何温度、压力下 $Z=1$

2、对于非理想气体 $Z \neq 1$

$Z>1$ 表示实际气体不易压缩

$Z<1$ 表示实际气体极容易压缩

典型例题

某气体的压缩因子 Z 大于 1，说明该气体不易液化。

解析：由此可知，压缩因子的定义为：Z=pV/nRT=pVm/RT 压缩因子的量纲为一。很显然，Z 的大小反映出真实气体对理想气体的偏差程度 即 Z 等于 Vm（真实）除以 Vm（理想）对于理想气体，在任何温度压力下 Z 恒等于 1。当 Z<1 时，说明真实气体的 Vm 比同样条件下理想气体的为小，此时真实气体比理想气体易于压缩；当 Z>1 时，说明真实气体的 Vm 比同样条件下理想气体的为大，此时真实气体比理想气体难于压缩。由于 Z 反映出真实气体压缩的难易程度，所以将它称为压缩因子。

Wan der waals 方程

第一类 van der waals 修正。

$$\left(p+\frac{a}{V_m^2}\right)(V_m-b)=RT$$

考研鸟点评：此节主要考试形式为选择。基本概念考察居多

1.3 常用的状态方程

理想气体

$$pV=nRT \quad \textbf{或} \quad pV_m=nRT$$

实际气体的范德华方程

$$(p+\frac{a}{V_m^2})(V_m-b)=RT$$

典型例题：南大课后习题13

13. 热膨胀系数的定义为$\alpha=\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$，试列式表示热膨胀系数与温度、体积的关系。(1) 设气体为理想气体；(2) 设气体为 van der Waals 气体。

解 (1) 理想气体状态方程为 $pV=nRT$

在等压条件下对理想气体状态方程两边微分，得

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p=\frac{nR}{p}$$

所以 $$\alpha=\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p=\frac{1}{V}\frac{nR}{p}=\frac{1}{T}$$

热膨胀系数与温度成反比，与体积无关。

(2) van der Waals 方程 $$p=\frac{nRT}{V-nb}-\frac{n^2a}{V^2}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=\frac{nR}{V-nb}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T=-\frac{nRT}{(V-nb)^2}+\frac{2an^2}{V^3}$$

因为 $$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T=-1$$

所以 $$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p=-\frac{(\partial p/\partial T)_V}{(\partial p/\partial V)_T}=-\frac{\frac{nR}{V-nb}}{-\frac{nRT}{(V-nb)^2}+\frac{2an^2}{V^3}}=\frac{RV^3(V-nb)}{RTV^3-2an(V-nb)^2}$$

$$\alpha=\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p=\frac{RV^2(V-nb)}{RTV^3-2an(V-nb)^2}$$

习题17

17. 在273 K 时，1 mol N_2(g)的体积为7.03×10^{-5} m^3，试用下述几种方法计算其压力，并比较所得数值的大小。(1) 用理想气体状态方程式；(2) 用 van der Waals 气体状态方程式；(3) 用压缩因子图(实测值为4.05×10^4 kPa)。

解 (1) $p=\frac{RT}{V_m}=\left(\frac{8.314\ 5\times273}{7.03\times10^{-5}}\right)$ Pa$=3.23\times10^7$ Pa

(2) N_2(g)的 van der Waals 常数$a=0.136\ 8$ Pa·m^6·mol^{-2}，$b=0.386\times10^{-4}$ m^3·mol^{-1}。

$$p=\frac{RT}{V_m-b}-\frac{a}{V_m^2}=\left[\frac{8.314\ 5\times273}{7.03\times10^{-5}-0.386\times10^{-4}}-\frac{0.136\ 8}{(7.03\times10^{-5})^2}\right]\text{Pa}=4.39\times10^7\text{ Pa}$$

考研鸟点评：此节主要考试形式为结合热力学第一定律和第二定律考察，主要为综合性题目

1.4 热力学第一定律的数学表达式

根据热一律，体系内能的增加一定等于环境所失去的能量。即：U 一定等于体系所吸收的热加上外界对体系作的功。用数学式表示为：

$$\Delta U = Q + W$$

对微小变化：$dU = \delta Q + \delta dW$ **适用条件：适用于封闭体系的任何过程**

注意： Q、W 不是状态函数，不能用微分符号表示。热力学第一律中的W 指的是总功，而并非只是体积功。

从热力学第一定律可以得出

(1)体系由始态变到终态，所经历途径不同，Q、W 都不同，但$Q + W$ 值却是相同的，与途径无关，因为$U = Q + W$。而U 与途径无关。

(2) 对于隔离体系，$Q = 0$，$W = 0$，则 $U = 0$。即隔离（孤立）体系的内能是不变的，即内能守恒。

功的计算：

膨胀，体积从 V_1 到 V_2

1、自由膨胀（free expansion）

$$p_e = 0 \ , \ \delta W_{e,1} = -p_e dV = 0$$

2、等外压膨胀（Pe 保持不变）

$$W_{e,2} = -p_e(V_2 - V_1)$$

3、可逆膨胀

$$W_{e,4} = -\sum p_e dV = -\sum (p_i - dp)dV = -\int_{V_1}^{V_2} p_i dV$$

理想气体条件下

$$= -\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_1}{V_2}$$

压缩，体积从V_1到V_2

1、等外压压缩

$$W_{e,1}^{'}=-p_1(V_1-V_2)$$

2. 可逆压缩

$$W_{e,3}^{'}=-\int_{V_2}^{V_1}p_i\mathrm{d}V=nRT\ln\frac{V_2}{V_1}$$

2013 年考研真题

1、在一个绝热恒容钢瓶中，发生一个放热的分子数增加的化学反应，那么（　　）。

a、$Q>0$、$W>0$、$\Delta U>0$　　b、$Q=0$、$W=0$、$\Delta U<0$

c、$Q=0$、$W=0$、$\Delta U=0$　　d、$Q<0$、$W>0$、$\Delta U<0$

1、C

考点：将恒容绝热钢瓶看成一个系统，与外界没有热交换 Q=0，没有体积功交换 W=0，U=Q+W=0

kaoyanniao.com

1.5 准静态过程和可逆过程

1. 准静态过程（**Guasistatic process**）

整个过程可看成是由一系列极接近于平衡的状态所构成，这种过程称为准静态过程。

它是一种理想的过程。当一个过程进行得非常慢，速度趋于零时，这个过程就趋于准静态过程。这种过程的理想化就是热力学中一个极其重要的过程，称可逆过程。

2. 可逆过程（**Reversible process**）

热力学可逆过程定义：当体系经过某一过程。由状态I 变化到状态II之后，如果能使体系和环境都完全复原（即体系回到原来的状态，同时消除了原来过程对环境所产生的一切影响，环境也复原）。则这样的过程就称为可逆过程。反之，如果用任何方法都不可能使体系和环境完全复原。则称为不可逆过程（Irreversible process）。上述理想气体等温膨胀的几种过程中，只有准静态过程才符合可逆过程的条件。

对上述膨胀过程进行压缩：

可逆过程的特点：

（1）可逆过程是以无限小的变化进行的，整个过程是由一连串非常接近于平衡状态所构成。

（2）在反向的过程中，用同样的手续，循着原来过程的逆过程可以使体系和环境都完全恢复到原来的状态。

（3）在等温可逆膨胀过程中体系做最大功，在等温可逆压缩过程中环境对体系做

最小功。说明：可逆过程是一种理想的极限过程，客观世界中并不真正存在可逆过程，实际过程只能无限地趋近于它，可举出许多接近可逆情况的实际变化。如：液体在沸点时蒸发，固体在熔点时熔化，可逆电池在E 外$\approx E$ 电池情况下的充电放电等均可认为是可逆过程。

可逆过程与理想气体等概念一样有着重大理论意义和实际意义。

(1) 由于它是在体系接近于平衡的状态下发生的，因此它和平衡态密切相关，下一章中讨论的一些重要热力学函数的增量S, G 等。只有通过可逆过程才能求得。

(2) 由于可逆过程体系能做最大功，所以从实用的观点看，这种过程最经济，效率最高，因此，将实际过程与理想的可逆过程比较，就可以确定提高实际过程效率的可能性和途径。

考研鸟点评：此节主要考试形式为选择题。基本概念考察居多

kaoyanniao.com

1.6 焓

一、对于不做非体积功的恒容过程

$$\Delta U = Q_V + W_e = Q_V$$ **所以，恒容热效应等于体系内能的变化。**

适用条件：不做非体积功的恒容封闭体系

二、对于不做非体积功的恒压过程

$$\Delta U = Q_p + W_e = Q_p - p(V_2 - V_1)$$

$$U_2 - U_1 = Q_p - p_2V_2 + p_1V_1$$

$$Q_p = (U_2 + p_2V_2) - (U_1 + p_1V_1)$$

上式中，由于U、p、V都是体系的状态函数，那么它们的组合（$U+pV$）也一定具有状态函数的性质，把体系的（$U+pV$）定义成一个新的状态函数叫焓，用符号H表示，H也称为热焓（Heat content），即：$H = U + pV$

说明：

（1）由于U的绝对值不能确定，所以H的绝对值也不能确定，H是状态函数，具有能量的量纲，但没有确切的物理意义。

（2）压热（只有体积功时）Q_p在数值上等于焓变，体系在等压过程中所吸收的热量全部用于使焓增加，此条件下Q_p值只由始终态决定，而与途径无关。

$$Q_p = H_2 - H_1$$

(3) H是体系的状态函数，对任何状态变化过程都应有H存在，而不是说只有等压过程才有H。对**只有体积功的等压过程H在数值上等Q_p**。对非等压过程计算H则用定义式H = U + (pV)

考研鸟考点解析：

考点 1、Qp 等于焓变的条件，等压过程中，不做非体积功

考点 2、焓的定义考察

典型例题

11. $\Delta H=Q_p$，此式适用于下列那个过程：
(A) 理想气体从 1 013 250 Pa 反抗恒定的外压 101 325 Pa 膨胀到 101 325 Pa
(B) 0℃ ,101 325 Pa 下冰融化成水
(C) 电解 $CuSO_4$ 水溶液
(D) 气体从 (298 K,101 325 Pa) 可逆变化到 (373 K,10 132.5 Pa)

考点:考点 1，Q_p 等于焓变的条件，等压过程中，不做非体积功

答案B，A和D非等压过程，C含有电功

8. 对于下列的四种表述：
(1) 因为 $\Delta H=Q_p$，所以只有等压过程才有 ΔH
(2) 因为 $\Delta H=Q_p$，所以 Q_p 也具有状态焓数的性质
(3) 公式 $\Delta H=Q_p$ 只适用于封闭体系
(4) 对于封闭体系经历一个不作其它功的等压过程，其热量只决定于体系的始态和终态上述诸结论中正确的是：
(A) (1)，(4) (B) (3)，(4) (C) (2)，(3) (D) (1)，(2)

考点:考点 1，Qp 等于焓变的条件，等压过程中，不做非体积功

答案：B，焓变定义的考察，Qp 不是状态函数，只有在等压，无非体积功条件下才等于焓变

10. 当体系将热量传递给环境之后，体系的焓：
(A) 必定减少 (B) 必定增加
(C) 必定不变 (D) 不一定改变

考点:考点 2，焓变的定义，体系焓变等于 Qp 的条件为等压，无非体积功。

答案：D，焓变定义的考察

14. 一定量的理想气体从同一始态出发，分别经 (1) 等温压缩，(2) 绝热压缩到具有相同压力的终态，以 H_1，H_2 分别表示两个终态的焓值，则有：

(A) $H_1 > H_2$　　(B) $H_1 = H_2$　　(C) $H_1 < H_2$　　(D) $H_1 \geqslant H_2$

考点:理想气体的焓只是温度的函数，△H=nCp△T，答案：C，两个过程的考察。

等温压缩，绝热压缩。

典型考题：

1、反应：$Zn(s)+CuSO_4(aq)\rightarrow Cu(s)+ZnSO_4(aq)$ 在 298.15K，101.3kPa 时分别通过两个途径实现：①在烧杯直接反应；②在原电池中放电对外作电功，则下列结论成立的是：

A $Q_1 = Q_2$　　B $\Delta H_1 = \Delta H_2$　　C $\Delta H_2 = Q_2$　　D $\Delta H_1 > \Delta H_2$

【解答：B 考点：等温，等压条件下，焓是状态函数，焓变只与始末状态有关】

2、以下关于封闭体系△H 的说法中不正确的是

A 在不作非体积功的等压过程中△H=Q

B 等压热效应 Q_P=△H

C 因为△H=Q_P，所以 Q_P 具有状态函数的性质

D 对于组成不变的双变量体系 $\Delta H = \int_{S_1}^{S_2} TdS + \int_{P_1}^{P_2} Vdp$

【解答：C；考点：热函数不是状态函数】

3、如果体系内只有 1mol 的物质，则下列各组中，哪一组所包含的量皆为状态函数

A Q_P、C_P、C　　B Q_V、H、C_V、C　　C U、W、C_P、C_V　　D U、H、P、T

【解答：D；状态函数的定义，W 和 Q 都不是状态函数】

(25) 凡是在孤立体系中进行的变化，其ΔU和ΔH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) $\Delta U=0$，ΔH大于、小于或等于零不能确定。
答案：D。

【考点：$\triangle H=\triangle U+\triangle(pV)$，由于不确定$\triangle(pV)$，则焓变不确定】

(28) $\Delta H=Q_p$此式适用于哪一个过程：
(A) 理想气体从101325Pa反抗恒定的10132.5Pa膨胀到10132.5Pa
(B) 在0℃、101325Pa下，冰融化成水
(C) 电解$CuSO_4$的水溶液
(D) 气体从(298K，101325Pa)可逆变化到(373K，10132.5Pa)
答案：B。$\Delta H=Q_p$成立的条件是恒压、W’=0。

考研鸟 考研了 kaoyanniao.com

1.7 热容

热容及热量的计算　C_p与C_V之间的关系

一、热容的概念

定义：在无相变和化学变化的情况下，一定量均匀物质的温度升高1 K 时所吸收的热量称体系的热容。

1. 平均热容：$\overline{C}=\dfrac{Q_2-Q_1}{T}$

2. 热容的定义式为：$C=\dfrac{\delta Q}{dT}$

3. 比热容：规定物质的数量为 1 g（或 1 kg）的热容。

4. 摩尔热容 C_m 规定物质的数量为 1 mol 的热容。

5. 等压热容

$$C_p=\frac{\delta Q_p}{\mathrm{d}T}=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

$$\Delta H=Q_p=\int C_p\mathrm{d}T$$

当C_p不随温度变化时

$$\Delta H=\mathrm{n}C_p\Delta T$$

6. 等容热容

$$C_V=\frac{\delta Q_V}{\mathrm{d}T}=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

$$\Delta U=Q_V=\int C_V\mathrm{d}T$$

当C_V不随温度变化时

$$\Delta U=\mathrm{n}C_V\Delta T$$

1.8 热力学第一定律对理想气体的应用

盖·吕萨克—焦耳实验　相变过程和化学过程　绝热过程的功和过程方程式

一、理想气体的热力学能和焓

1. 盖·吕萨克—焦耳实验（**Joseph louis Gay-lussac-Joule**）

盖·吕萨克在1807 年，焦耳在1843 年设计了如下实验：

装置：一连通器，一侧装有气体，另一侧抽成真空，整个连通器放在有绝热壁的水浴中，水中插有温度计，视气体为体系，水为环境。

实验：打开活塞，观察水温有无变化。

结果：T 无变化，$T=0$，即体系与环境间无热交换$Q=0$，多次实验发现，用来作膨胀实验的气体越接近理想气体，$T=0$ 的结论越准确。推测：如果用理想气体，$T=0$ 的结论就完全准确了。因为$T=0$，$Q=0$ 又因为$p_e=0$，$W=0$，由热一律得$U=0$。说明**理想气体向真空膨胀后，内能不变。**

2. 结论

（1）**理想气体的内能和焓仅是温度的函数，用数学表示为：**

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=0$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T=0$$

$$U=U(T)$$

$$H=H(T)$$

理想气体的恒温过程中，$\Delta U=0$；$\Delta H=0$**理想气体的热容也只是温度的函数**

典型考题：

(21) 理想气体绝热向真空膨胀，则

(A) dS = 0，dW = 0　　(B) dH = 0，dU = 0

(C) dG = 0，dH = 0　　(D) dU =0，dG =0

答案：B

二、C_p与C_V的一般关系

1. C_p与C_V 之差

$$C_p - C_V = (\frac{\partial H}{\partial T})_p - (\frac{\partial U}{\partial T})_V$$

$$= (\frac{\partial (U+PV)}{\partial T})_p - (\frac{\partial U}{\partial T})_V \quad （代入H定义式）$$

$$= (\frac{\partial U}{\partial T})_p + p(\frac{\partial V}{\partial T})_p - (\frac{\partial U}{\partial T})_V$$

根据复合函数的偏微商公式

$$(\frac{\partial U}{\partial T})_p = (\frac{\partial U}{\partial T})_V + (\frac{\partial U}{\partial V})_T (\frac{\partial V}{\partial T})_p$$

$$C_p - C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$= \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

上式推导中没引进任何条件，所以它适用于任意单相纯物质的均匀体系。

对理想气体$C_p - C_V = nR$

典型例题

1.在同一温度下，某气体物质的摩尔定压热容 $C_{p,m}$ 与摩尔定容热容 $C_{v,m}$ 之间的关系为

（A）$C_{p,m} < C_{v,m}$　（B）$C_{p,m} > C_{v,m}$　（C）$C_{p,m} = C_{v,m}$　（D）难以比较

考点：C_p与C_V之间的关系【考点：气体的C_p 恒大于C_v，对理想气体$C_p - C_V = nR$】

2. 理想气体的$C_{p,m}$、$C_{V,m}$

$C_{V,m}$：热力学能包括体系内分子的平动能、转动能、分子中原子的振动能、电子运动能、原子核能及分子间位能。由分子间能级图可知能级间距大小次序为：

电子能级 > 振动能级 > 转动能级 > 平动能级

对理想气体的等容升温（加热）过程，体系的热力学能增加，其中，原子核能不变。

由于理想气体分子间位能也不存在，又由于一般加热不会引起理想分子内电子能级和振动能级的跃迁（因为能级间距大），故理想气体的热力学能是平动能与转动能之和。

由气体分子运动论知，不论何种分子，其平动自由度为3，而转动自由度随分子形式不同而异，单原子分子转动自由度为0，双原子或线型多原子分子转动自由度为2，非线型多原子分子转动能自由度为3。又据能量均分原理，对1mol 理想气体，每一运动自由度的平均能量 $E=\frac{1}{2}RT$

所以：对单原子理想气体：$C_{V,m}=\frac{3}{2}R\ C_{p,m}=\frac{5}{2}R$

双原子理想气体：$C_{V,m}=\frac{5}{2}R\ C_{p,m}=\frac{7}{2}R$

非线性多原子分子：$C_{V,m}=\frac{6}{2}R\ C_{p,m}=\frac{8}{2}R$

考点：

1、 理想气体的 $C_{p,m}$、$C_{V,m}$ 关系

对单原子理想气体：$C_{V,m}=\frac{3}{2}R\ C_{p,m}=\frac{5}{2}R$

双原子理想气体：$C_{V,m}=\frac{5}{2}R\ C_{p,m}=\frac{7}{2}R$

非线性多原子分子：$C_{V,m}=\frac{6}{2}R\ C_{p,m}=\frac{8}{2}R$

典型例题

1. 2 mol CO_2 的转动能 U_r 为：
(A) (1/2)RT (B) RT (C) (3/2)RT (D) $2RT$

考点：转动自由度随分子形式不同而异，单原子分子转动自由度为 0，双原子或线型多原子分子转动自由度为 2，非线型多原子分子转动能自由度为 3。又据能量均分原理，对 1mol 理想气体，每一运动自由度的平均能量 $E=\frac{1}{2}RT$

CO_2 的为线性多原子分子，转动自由度为 2，转动能量 Ur=n(2/2)RT=2RT 答案 D

1.（8 分） 理想气体从始态为 1000 kPa，10 dm^3，273 K，经过不同变化膨胀到终态体积为 100 dm^3。（1）等温可逆膨胀；（2）绝热可逆膨胀；（3）在终态压力下等外压绝热不可逆膨胀。分别计算不同过程的气体终态压力和所作的功。

设 $C_{v,m}=\frac{3}{2}R$，且与温度无关。

1. （8 分）

解：气体的物质的量 $n=\frac{p_1V_1}{RT_1}=\frac{1000kPa\times10dm^3}{8.314\times273K}=4.41mol$ (0.5 分)

(1) 等温可逆膨胀：终态压力 $p_2=\frac{p_1V_1}{V_2}=\frac{1000kPa\times10dm^3}{100dm^3}=100kPa$；(1 分)

$$W_1=-\int_{V_1}^{V_2}pdV=-nRT\ln\frac{V_2}{V_1}=-4.41\times8.314\times273\times\ln\frac{100}{10}=-23.05kJ \quad (1\text{ 分})$$

(2) 绝热可逆膨胀：$\gamma=\frac{C_{p,m}}{C_{V,m}}=\frac{5}{3}$ (0.5 分)

终态压力 $p_2'=p_1\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma}=1000kPa\times\left(\frac{10}{100}\right)^{\frac{5}{3}}=21.54kPa$ (1 分)

因 $Q=0$，所以

$W_2=\Delta U_2=nC_{V,m}(T_2'-T_1)=4.41\times1.5\times8.314\times(58.75-273)=-11.78kJ$ (1 分)

(3) 等外压绝热不可逆膨胀：因 $Q=0$，

$W_3=\Delta U_3=nC_{V,m}(T_2''-T_1)=nC_{V,m}\left(\frac{p_2''V_2}{nR}-T_1\right)$ (0.5 分)

又 $W_3=-p_2''(V_2-V_1)$ (0.5 分)，与上式联解得：

终态压力 $p_2''=62.56kPa$ (1 分)，

$W_3=\Delta U_3=nC_{V,m}(T_2''-T_1)=4.41\times1.5\times8.314\times(170.63-273)=-5.63kJ$ (1 分)

考点：常规的考题，计算三个过程的热力学函数的变化。必须掌握等温可逆，绝热可逆，不可逆过程的膨胀和压缩过程。每年必考知识点。

三、绝热过程的功和过程方程式

1．理想气体绝热可逆过程

对绝热过程（Adiabatic process），体系与环境间无热交换

$$\delta Q = 0，\delta W = dU$$

当绝热膨胀时，体系对外作功，其热力学能一定减小，T 下降。当绝热压缩时，环境对体系作功，其热力学能一定增大，T 上升。这就是说绝热过程中，温度一定变化，不为常数。

2. 理想气体的绝热可逆过程方程式

$$TV^{\gamma-1}=常数$$

$$pV^{\gamma}=常数$$

$$pT^{1-\gamma}=常数$$

3．绝热可逆的体积功

$$W=\Delta U=C_V(T_2-T_1)$$

$$W=-\int_{V_1}^{V_2}pdV$$

$$=-\frac{1}{1-\gamma}\left(\frac{p_2V_2^{\gamma}}{V_2^{\gamma-1}}-\frac{p_1V_1^{\gamma}}{V_1^{\gamma-1}}\right)$$

$$=-\frac{1}{1-\gamma}\left(p_2V_2-p_1V_1\right)$$

$$W=\frac{nR}{\gamma-1}\left(T_2-T_1\right)$$

4．等温可逆与绝热可逆的比较

（1）可逆过程方程

对等温可逆过程：$pV=K$

对绝热可逆过程：$pV^{\gamma}=K'$

（2）等温可逆过程与绝热可逆过程比较

从两线斜率看：绝热斜率 > 等温斜率

AB 线斜率：$(\frac{\partial p}{\partial V})_T=-\frac{p}{V}$

AC 线斜率：$(\frac{\partial p}{\partial V})_S=-\gamma\frac{p}{V}$

$$\left|(\frac{\partial p}{\partial V})_S\right|>\left|(\frac{\partial p}{\partial V})_T\right|$$

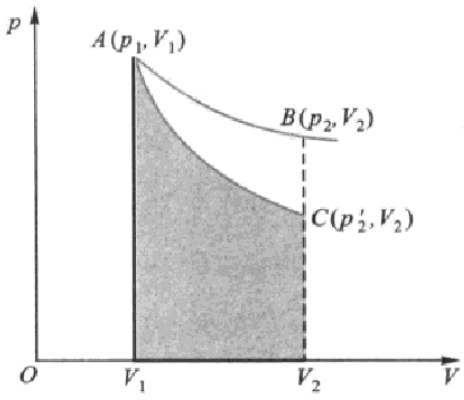


图 2.6 绝热可逆过程(AC)和等温可逆过程(AB)功的示意图

考研鸟考点解析：

1、 热力学函数的推到，主要结合热力学第二定律来考。

2、 三个过程，绝热可逆，等温可逆，不可逆过程的热力学函数的考察。

典型例题

1. 理想气体从相同始态分别经绝热可逆膨胀和绝热不可逆膨胀到达相同的压力，则两个过程的终态温度和体积以及功的绝对值必定是：

(A) $T_{可逆} > T_{不可逆}$，$V_{可逆} > V_{不可逆}$，$|W_{可逆}| > |W_{不可逆}|$

(B) $T_{可逆} < T_{不可逆}$，$V_{可逆} < V_{不可逆}$，$|W_{可逆}| < |W_{不可逆}|$

(C) $T_{可逆} > T_{不可逆}$，$V_{可逆} > V_{不可逆}$，$|W_{可逆}| < |W_{不可逆}|$

(D) $T_{可逆} < T_{不可逆}$，$V_{可逆} < V_{不可逆}$，$|W_{可逆}| > |W_{不可逆}|$

解答：D【结合绝热可逆和绝热不可逆过程推到】

6. 理想气体封闭系统从同一始态出发，分别经过等温可逆、绝热可逆和绝热不可逆过程膨胀至相同的终态压力时，下列说法正确的是：

(A) 绝热可逆过程的终态体积最小；

(B) 绝热不可逆过程的终态温度最小；

(C) 等温可逆过程的功的绝对值最小；

(D) 绝热可逆过程的功的绝对值最小。

考点：对绝热可逆膨胀和绝热不可逆膨胀过程的考察，画图更直观。。

6. 1 mol 单原子分子理想气体，从 $p_1 = 202\ 650$ Pa，$T_1 = 273$ K 在 p/T=常数的条件下加热，使压力增加到 $p_2 = 405\ 300$ Pa，则体系做的体积功 W 为：

(A) 0 J　　(B) 1.57 kJ　　(C) −1.57 kJ　　(D) 3.14 kJ

解答：A【注意条件 P/T 恒定，又是理想气体，所以体积不变。则没有体积功】

4. 1mol 理想气体经历绝热膨胀过程温度从 T_1 变化到 T_2，则下列关于功的计算式中哪一个是正确的?

(A) $C_V(T_2 - T_1)$　　(B) $C_p(T_2 - T_1)$

(C) $\dfrac{p_2V_2 - p_1V_1}{\gamma - 1}$　　(D) $\dfrac{R(T_2 - T_1)}{\gamma - 1}$

考点：答案 A 对绝热膨胀功的计算，题目没有说明是否可逆，计算时不能套用绝热可逆过程功的计算公式。根据热力学第一定律，U=W+Q，绝热过程 Q=0，

第二本书:历年考研真题及答案解析

包含 2000-2013、2015、2016 年考研真题及答案

除 2015 年为回忆版（包含简答题计算题），其他年份真题全部是原版真题，十分清晰，保证可靠。历年真题是备考过程中最重要的资料，大家一定要将历年真题进行多做几遍，总结每年的考研思路。

为方便大家复习，我们给出了历年的考研真题答案，在其他机构的基础上我们更正了其中错误的答案，尽可能的让每个题目都正确。如果对答案有问题，或者不懂得题目可以加入我们的物理化学交流群，295976617，会有学长给你解答。可以说此份答案是目前市面是最正确的答案

中国石油大学（华东）

2013 年硕士研究生入学考试试题答案

物理化学

注意：考生在本题或草稿纸上答题无效。所用试题答案必须标明题号，按序写在专用答题纸上。

一、选择题

1、C

考点：将恒容绝热钢瓶看成一个系统，与外界没有热交换 Q=0，没有体积功交换 W=0，U=Q+W=0

2、B

因为 273k 时 100 千帕是水变冰的可逆相变条件，此时水的化学势等于冰的化学势。

纯物质，化学势就是摩尔吉布斯自由能 G_m。

等温时，$dG_m=V_mdP$,凝聚相，摩尔体积为常数，所以$\triangle G_m=V_m(P_2-P_1)$，273K 时，水的密度大于冰，所以水的 V_m 小于冰。所以都从 100KPa 变到 200KPa 时，水的$\triangle G_m$ 小于冰，所以水的化学势小于冰的化学势。

也可以从水的相图上判断，液固线斜率是负数，温度不变，压力增大时，进入液相区，所以固变液是自发的，而化学势高的向低的相变为自发，所以冰大于水。

3、C

考点：$p^*_{丙酮}=43.063\text{kpa}$，$x_{丙酮}$=1-0.3=0.7

$p_{丙酮}=p^*_{丙酮}x_{丙酮}=30\text{kpa}$

$p_{丙酮}<p_{丙酮,实际}$，则为负偏差

4、B

中国石油大学（华东）

2012 年硕士研究生入学考试试题答案

物理化学

注意：考生在本题或草稿纸上答题无效。所用试题答案必须标明题号，按序写在专用答题纸上。

一、选择题

1、A

考点：绝热钢瓶，则 Q=0,W=0,U=Q+W=0.

2、B

考点：加入氯化钠，表面张力比纯水的表面张力增大，液面升高。$h=\frac{2\gamma}{R'\rho_1 g}$

3、C（考研鸟提示此题为 2010 年计算题第二题原题）

考点：当无水合盐生成时,S=2,当有水合盐生成时,每增加一种水合盐就增加一个化学平衡条件,所以独立组分数 C 始终等于 2,在恒压下,f=C+1-ø=3- ø

f 最小为 0, ø 最多为 3,即三相,除去硫酸水溶液和冰两相共存,则最多还可能出现一种水合盐

4、B

考点：H_2S 略过量，做稳定剂。考虑它作一级电离，制成硫化砷 As_2S_3 溶胶的胶团结构为$[(As_2S_3)_m nHS^-(n-x)H^+]^{x-}xH^+$

5、A

考点：配分函数的定义

6、C

中国石油大学（华东）

2011 年硕士研究生入学考试试题答案

物理化学

注意：考生在本题或草稿纸上答题无效。所用试题答案必须标明题号，按序写在专用答题纸上。

一、选择题

1、A

考点：理想气体的定义

2、B

考点：$-S=(\frac{\partial G}{\partial T})_p$，绝对值最大的为气态，气态的混乱度最大。

3、B

考点：**Gibbs-Duhem 公式**

$$\sum_B n_B dz_B = 0 \quad 或 \quad \sum_B x_B dz_B = 0$$

对于只含 A 和 B 的二组分体系，可以从一种偏摩尔量的变化求出另一偏摩尔量的变化值。

4、C

考点：等温，等压条件下，利用系统的吉布斯自由能作为判据

5、C

6、C

考点：$\mu_B(T.p)=\mu_B^*(T,p)+RT\ln x_B$，则 $\mu_B(T.p)<\mu_B^*(T,p)$

7、C

8、D

中国石油大学（华东）

2010 年硕士研究生入学考试试题答案

814 物理化学

注意：考生在本题或草稿纸上答题无效。所用试题答案必须标明题号，按序写在专用答题纸上。

一、选择题（2 分/题，共 20 分）

1、D

考点：理想溶液的通性

理想溶液通性

1. $\Delta V_{mix}=0$
2. $\Delta H_{mix}=0 \qquad \Delta U_{mix}=0$
3. **具有理想的混合熵** $\Delta_{mix}S=-R\sum_{B}n_B\ln x_B$
4. **具有理想的混合吉布斯自由能** $\Delta_{mix}G=RT\sum_{B}n_B\ln x_B$
5. **拉乌尔定律与亨利定律没有区别**

考点：理想溶液的性质和基本概念考察

2、B

考点：设 25℃压力 P 时对应的临界状态点 R 要升华，即固→气，那么 25℃必须在三相点温度下（否则没有固-气交点），这个时候，从 R 点作等压线，显然，这条等压线一定在三相点压力下啊。

中国石油大学（华东）

2009 年硕士研究生入学考试试题答案

物理化学

注意：考生在本题或草稿纸上答题无效。所用试题答案必须标明题号，按序写在专用答题纸上。

一、填空题（共 20 分，2 分/题）

1、指在 101.325kPa（部分文献为 100kPa）的压力(标准压力)下和某一指定温度下纯物质的物理状态(液态或某种形式的固态)，用右上角θ表示。亦称热力学标准状态， 简称标准态。

2、熵增加原理可表述为绝热过程的熵永不减少，依据克劳修斯不等式提出

3、共沸混合物，纯组分 A 或 B

4、添加催化剂，改变反应温度

5、0.913 负偏差

6、是指能够发生反应的活化分子在沿相对中心线方向碰撞所需要至少得动能。

由 $\frac{1}{1000000}=e^{-\frac{E_C}{RT}}$ 求得

7、 $Ag/Cl^-/AgCl(Ag)$

8、 $S=-\Delta G=\gamma_{g-s}-\gamma_{g-l}-\gamma_{l-s}$；S 称为铺展系数，若 S≥0，说明液体可以在固体表面自动铺展。

9、 $\frac{N_j}{N_i}=\frac{g_j\exp(-\frac{\varepsilon_j}{RT})}{g_j\exp(-\frac{\varepsilon_i}{RT})}$ 算的

10、固体离子不容或微溶，有稳定剂存在

中国石油大学（华东）

2008 年硕士研究生入学考试试题答案

物理化学

注意：考生在本题或草稿纸上答题无效。所用试题答案必须标明题号，按序写在专用答题纸上。

一、选择题（1.5 分/题，共 36 分）

1、D

考点：真实气体绝热自由膨胀，Q=0，W=0，U=0

以范德华气体为例 $(p+\frac{a}{V_m^2})(V_m-b)=RT$

$$dU=p_{内}dV$$

$$p_{内}=(\frac{\partial U}{\partial V})_T$$

$$p_{内}=(\frac{\partial U}{\partial V})_T=\frac{a}{V_m^2}$$

$$dU=(\frac{\partial U}{\partial T})_V dT+(\frac{\partial U}{\partial V})_T dV=C_V dT+\frac{a}{V_m^2}dV$$

膨胀 dV>0，如果 a=0，则温度不变，如果 a>0，温度降低，如果 a<0，温度升高

2、D

考点：

$$C_5H_{12}(g)+8O_2(g)=5CO_2(g)+6H_2O(l)\quad \Delta_C H_m=-3520kJ/mol$$
$$C(石墨)+O_2(g)=CO_2(g)\quad \Delta_f H_m=-395kJ/mol$$
$$H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)=H_2O(l)\quad \Delta_f H_m=-286kJ/mol$$

中国石油大学（华东）

2007 年硕士研究生入学考试试题答案

物理化学

注意：考生在本题或草稿纸上答题无效。所用试题答案必须标明题号，按序写在专用答题纸上。

一、选择题（1.5 分/题，共 36 分）

1、C

考点：适用于理想气体无非体积功，无相变的过程

2、A

考点：循环过程,U=0，W=-Q

3、C

考点：$\Delta_r S_m = \frac{\Delta_r H_m}{T}$

4、B

5、A

考点：在溶液中任何粒子的大小、形状及粒子间的引力彼此相同，当用其中的一种粒子取代另一种物质的粒子时，不会改变溶液的空间结构和粒子之间的相互作用。有分子间相互作用

6、D

考点：无法确定返佣中气体的计量系数的正负

7、C

8、D

9、B

石油大学（华东）

2000 年硕士研究生入学考试试题

考试科目：物理化学　　总 3 页 第 1 页

一、选择和填空（选择题只有一个正确答案，共 38 分）

1. 实际气体的压缩因子 Z（　）

（A）大于 1；　（B）等于 1；　（C）小于 1；　（D）不小于零。

2. 在 P-V 图上理想气体的一条恒温线和一条绝热线（　）

（A）不能相交；（B）只能相交一次；（C）最多相交两次；（D）可相交多次。

3. 用 W 的功使卡诺热机在 T_1（高温）和 T_2（低温）热源间倒转，高温热源得热 Q_1（　）

（A）$|Q_1|>|W|$；（B）$|Q_1|<|W|$；（C）$|Q_1|=|W|$；（D）$|Q_1|<|Q_2|$。

4. 在某纯物质的 G-T 图上，G=f(T)线的斜率（　）

（A）大于零；（B）小于零；（C）等于零；（D）以上三者皆有可能。

5. 化学反应的恒压热（　）

（A）大于恒容热；（B）等于恒容热；（C）小于恒容热；（D）以上三者皆有可能。

6. 卡诺定理和热力学第二定律（　）

（A）可用第二定律证明卡诺定理；　（B）可用卡诺定理证明第二定律；

（C）二者可互证；　（D）二者无关。

7. 温度升高（　）

（A）饱和气体的密度增大；　（B）饱和液体的密度增大；

（C）两者都增大；　（D）两者都减小。

8. 纯理想气体的化学势与摩尔吉布斯自由能间的关系是（　）

（A）$\mu_m = G_m$；（B）$\mu_m^\theta = G_m^\theta$；（C）定温下都只与压力有关；（D）以上三者都对。

9.以下哪个是应用杠杆规则所必须要求的条件（　）

（A）物系分成了平衡的两相；　（B）物系分成两相；

（C）浓度要用物质的量分数表示；　（D）两相分别是气相和液相。

10. 定温下理想气体反应体系中加入惰性气体（　）

（A）反应的$\Delta_r G_m^\theta$减小；　（B）反应的$\Delta_r H_m^\theta$减小；

（C）反应的K_p^θ减小；　（D）以上三者都不减小。

11. 精馏 A 和 B 构成的溶液，从塔底得到了一种恒沸混合物，该混合物中 A 的活度系数（　）

（A）大于 1；（B）等于 1；（C）小于 1；（D）等于 B 的活度系数。

12. A 和 B 构成理想液态混合物的过程是（　）的过程。

（A）$\Delta G > 0$；（B）$\Delta H > 0$；（C）$\Delta S > 0$；（D）$\Delta U > 0$。

13. 渗透压产生的原因是（　）

（A）有半透膜；　（B）溶液中溶剂的蒸汽压降低；

（C）溶质分子撞击半透膜；　（D）溶剂的活度系数大于 1。

14. 法拉第定律要求（　）

（A）定温；（B）定浓度；（C）定电流强度；（D）电极上发生电化学反应。

15. 原电池中通过的电流密度越大（　）

（A）正极电极电势越高；　（B）负极电极电势越高；

（C）电池电动势越大；　（D）离子迁移数越大。

16. 电极电势（　）

石油大学（华东）

2001 年硕士研究生入学考试试题

考试科目：物理化学　　总 3 页 第 1 页

一、选择和填空（每题 1 分，共 16 分）

1. 理想气体的特点是（　）

A、温度低于临界温度；　B、内能为零；　C、焓与温度无关；　D、压缩因子为 1

2. 体系进行任一循环过程（　）

A、W=0；　B、|Q|=|W|；　C、Q=0；　D、U=0

3. 恒温恒压无非体积功的封闭物系中决定化学反应方向的量是（　）

A、ΔH；　B、ΔS；　C、$\sum \nu_B \mu_B$；　D、ΔA

4. 恒压升温物质的（　）

A、熵减小；　B、热力学概率 Ω 减小；　C、热容减小；　D、以上三者都不减小

5. 对 N_2 的分配函数无影响的是（　）

A、温度 T；　B、压力 P；　C、体积 V；　D、N_2 的分子数 N

6. 请给出玻尔兹曼分布的一种表达式_____。

7. 根据玻尔兹曼分布，i 能级上分布的粒子数（　）

A、与能量零点的取法无关；　B、与温度无关；

C、与 i 能级的能量无关；　D、与 i 能级的简并度无关

8. 杠杆规则是依据（　）而得到的。

A、拉乌尔定律；　B、亨利定律；　C、相率；　D、物料衡算

9. 电解时阴极上首先析出（　）

A、标准电极电势高的金属；　B、不可逆电极电势高的金属；

C、过电势高的金属；　D、可逆电极电势高的金属

10. 在很稀的盐水溶液中水的化学势可表达为$\mu(H_2O，l)=$_____。

11. 反应温度越高（　）

A、反应的阈能越小；　B、活化分子所占的比例越小；

C、反应速率受温度的影响越小；　D、反应热越小

12. 过渡状态理论认为导致活化络合物分解为产物的振动自由度有（　）

A、一个；　B、二个；　C、三个；　D、视活化络合物结构而定的若干个

13. 大多数光化学反应的特征之一是（　）

A、反应的活化能很大；　B、反应的 ΔG<0；

C、反应速率常数的温度系数较小；　D、反应的平衡状态与热反应的相同

14. 乳化剂使乳状液稳定的主要原因是（　）

A、增大外相粘度；　B、形成强度较大的界面膜；

C、降低界面张力；　D、使界面带电

15. 胶粒大小（　）

A、不影响胶粒带电种类；　B、不影响布朗运动；

C、不影响沉降平衡；　D、不影响丁达尔效应

16. 下列电解质中对 $Fe(OH)_3$ 正溶胶的聚沉值最小的是（　）

A、$CuSO_4$；　B、KCl；　C、Na_3PO_4；　D、$La(NO_3)_3$

石油大学（华东）

2002 年硕士研究生入学考试试题

考试科目：物理化学　　总 3 页 第 1 页

一、概念题（20 分，1 分/个）

1. 理想气体经过焦-汤节流膨胀过程后体系热力学函数变化正确的是：（　）

a. ΔG>0　b. ΔU>0　c. ΔF>0　d. ΔS>0

2. 在 25℃、101325Pa 下，等物质量的苯和甲苯混合物形成理想溶液，此混合过程体系热力学函数变化正确的是：（　）

a. $\Delta_{mix}G=0$　b. $\Delta_{mix}U=0$　c. $\Delta_{mix}F=0$　d. $\Delta_{mix}S=0$

3. 某化学反应恒温恒压下在可逆电池中完成时从环境吸热，则：（　）

a. ΔG>0　b. ΔU>0　c. ΔH>0　d. ΔS>0

4. 一定温度下，B 液体溶于 A 液体中，若纯 B 的摩尔体积大于溶液中 B 的偏摩尔体积，则增加压力后 B 在 A 中的溶解度：（　）

a. 增大　b. 减小　c. 不变　d. 不能确定

5. 任意量乙醇和乙酸混合后反应达到平衡，则体系的独立组分数 C 和自由度数 f 应分别为（　）

a. c=2,f=3　b. c=2,f=2　c. c=3,f=3　d. c=3,f=4

6. 一定温度下，将体积为 V 的大水滴分散成许多小水滴时，两种相态相比，体系的何性质保持不变化？（　）

a. 表面能　b. 表面张力　c. 比表面　d. 液面下附加压力

7. 对强电解质溶液冲稀，其摩尔电导率将会：（　）

a. 增大　b. 减小　c. 先增大后减小　d. 先减小后增大

8. 下面属于水包油型乳状液（O/W）基本性质之一的是：（　）

a.易于分散在油中　b. 有导电性　c. 分散相粒子尺寸<1nm　d. 散光效果显著

9. 对 1mol 理想气体，其$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$为：（　）

a. R　b. 零　c. R/V　d. $-R/P$

10. 将浓度为 0.001mol dm^{-3} 的 KCl 溶液 0.050dm^3 与 0.02 mol dm^{-3} 的 $AgNO_3$ 溶液 0.50dm^3 混合制成 AgCl 溶胶，在外电场作用下胶粒将（　）

a. 静止不动　b. 向负极移动　c. 向正极移动　d. 作自由热运动

11. 三组分体系能够平衡共存的相数最多有几相？（　）

a. 1 相　b. 2 相　c. 5 相　d. 4 相

12. 公式$S=k\ln\Omega$中的 Ω 是：（　）

a. 某种分布的热力学几率　b. 各种分布的热力学几率之和

c. 某种分布的数学几率　d. 各种分布的数学几率之和

13. 已知理想液体混合物 A 和 B，一定温度下 A 和 B 的饱和蒸汽压分别为 100KPa 和 50KPa，相同温度下当体系气液平衡时，A 在液相中的物质的量分数浓度为$x_A=0.5$，则 A 在气相中的物质的量分数浓度y_A为：（　）

a. 1　b. $\frac{1}{3}$　c. $\frac{2}{3}$　d. $\frac{1}{2}$

石油大学（华东）

2003 年硕士研究生入学考试试题

考试科目：物理化学　　总 3 页 第 1 页

注意：所有答案必须写在答题纸上，否则无效。

一、概念题（40 分，2 分/个）

1. 实际气体全部液化应满足的条件是（　）

a. $T > T_C$，$P > P_C$　　b. $T_r < 1$，$P_r < 1$

c. $T_r < 1$，$P > P_T^*$(P_T^*为 T 温度下的饱和蒸汽压)　　d. $T_r > 1$，$P_r < 1$

2. 理想气体经过焦-汤节流膨胀过程后，以下热力学函数的变化何者为零？（　）

a. ΔG　b. ΔU　c. ΔF　d. ΔS

3. 某化学反应恒温恒压下在可逆电池中完成时从环境吸热，则（　）

a. $\Delta G>0$　b. $\Delta U>0$　c. $\Delta H>0$　d. $\Delta S>0$

4. 化学反应$Ag(s)+\frac{1}{2}O_2(g)=Ag_2O(s)$的平衡体系中，可能平衡共存的相数最多有（　）

a. 2 相　b. 3 相　c. 4 相　d. 5 相

5. 一定温度、压力下，化学反应$Ag(s)+\frac{1}{2}O_2(g)=Ag_2O(s)$可能自动发生的条件是（　）

a. $\Delta S>0$　b. 反应体系的压力熵$Q_P > K_P^\theta$　c. $\sum \nu_B \mu_B < 0$　d. $\Delta_r G_m^\theta < 0$

6. 下列电解质溶液中平均活度系数最小的是（　）

a. $0.01 mol \cdot kg^{-1} LaCl_3$　b. $0.01 mol \cdot kg^{-1} CaCl_2$

c. $0.01 mol \cdot kg^{-1} KCl$　d. $0.001 mol \cdot kg^{-1} KCl$

7. 隔离体系中发生下列过程，一定可逆的过程是：（　）

a. $\Delta G=0$　b. $\Delta H=0$　c. $\Delta S=0$　d. $\Delta U=0$

8.将少量的$AgNO_3$溶液逐渐滴加到 $0.50 dm^3$、$0.02 mol \cdot dm^{-3}$的 KCl 溶液中制成 AgCl 溶胶，在外电场作用下胶粒将（　）

a. 静止不动　b. 向负极移动　c. 向正极移动　d. 作自由热运动

9. 一定温度下，液体 A 和 B 饱和蒸汽压的关系为$P_A^* = 2P_B^*$，已知 A 和 B 可形成理想溶液，则相同温度下当体系达气液平衡时，若 A 在液相中的浓度$x_A = 0.05$时，则 A 在气相中的浓度y_A为（　）

a. 1　b. 0.33　c. 0.67　d. 0.50

10. 相同质量的 A 与 B 形成理想溶液，已知某温度下$P_A^* > P_B^*$，则体系在该温度下加压时（　）

a. y_A增大，x_A增大　b. y_B增大，x_B增大　c. y_A增大，x_A减小　d. y_B增大，x_B减小

11. 对纯水进行恒温加压，则其化学势将（　）

a. 增大　b. 减小　c. 不变　d. 变化方向不能确定

12. 某化学反应$A_2 \rightarrow 2A$的$\Delta_r H_m^\theta(300K) = 400.5 kJ \cdot mol^{-1}$，$\Delta_r H_m^\theta(400K) = 305.5 kJ \cdot mol^{-1}$，则有（　）

a. $2C_{p,m}(A) > C_{p,m}(A_2)$　b. $2C_{p,m}(A) < C_{p,m}(A_2)$

c. $2C_{p,m}(A) = C_{p,m}(A_2)$　d. $C_{p,m}(A) > C_{p,m}(A_2)$

13. 第二类永动机的热效率（　）

a. 等于∞　b. 等于 0　c. 小于 0　d. 等于 1

石油大学（华东）

2004 年硕士研究生入学考试试题

考试科目：物理化学　　总 3 页 第 1 页

一、概念题（30 分，2 分/个）

1. 在充满氧气的绝热定容反应器中，1mol 石墨完全燃烧，以反应器及其中所有物质为体系，则下面正确的是（　）

a. Q<0　　b. ΔU=0　　c. ΔH=Q　　d. ΔH<0

2. 一定温度压力下，等物质量的苯和甲苯混合形成理想溶液，此混合过程体系热力学函数变化正确的是（　）

a. $\Delta_{mix}G>0$　　b. $\Delta_{mix}U<0$　　c. $\Delta_{mix}H<0$　　d. $\Delta_{mix}S>0$

3. 在 α、β 两相中都含有 A 和 B 两种物质，当达到相平衡时，正确的是（　）

a. $\mu_A^{\alpha}=\mu_B^{\alpha}$　　b. $\mu_A^{\beta}=\mu_B^{\beta}$　　c. $\mu_A^{\alpha}=\mu_A^{\beta}$　　d. $\mu_A^{\alpha}=\mu_B^{\beta}$

4. 下列工程中$\Delta G\neq 0$的是（　）

a. 水在 0℃、10325Pa 下结成冰　　b. 水在其正常沸点下气化

c. 反应$NH_4Cl(s)\rightarrow NH_3(g)+HCl(g)$在大气中进行

d. 水在 100℃、101325Pa 下向真空蒸发变成同温同压下的水蒸汽

5. 已知反应$2NO(g)+O_2(g)=2NO_2(g)$是放热反应，请问采用以下哪一种方法可使反应向右移动？（　）

a. 降温、减压　　b. 升温、增压　　c. 升温、减压　　d. 降温、减压

6. 下列电解质溶液平均活度系数最大的是（　）

a. $0.01mol\cdot kg^{-1}KCl$　　b. $0.01mol\cdot kg^{-1}MgSO_4$

c. $0.01mol\cdot kg^{-1}CaCl_2$　　d. $0.01mol\cdot kg^{-1}LaCl_3$

7. 300K 时，某分子的基态能量是$6.21\times10^{-21}J$，其波耳兹曼因子为（　）

a. 1.5　　b. -1.5　　c. 0.223　　d. 4.48

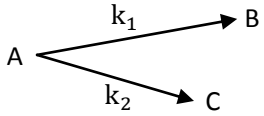
8. 从热容、蒸发焓、熔化焓以及相关相变焓的数据可以求得各物质在 298K 时的标准摩尔熵，该熵值不能称为（　）

a. 规定熵　　b. 量热熵　　c. 统计熵　　d. 第三定律熵

9. 1mol 双原子分子理想气体，当温度由T_1升至$T_2=2T_1$时，若转动惯量保持不变，则其转动熵变 ΔS 为（　）

a. $5.763J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$　　b. $RlnT_1$　　c. $RlnT_2$　　d. $11.526\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$

10. 对于两个都是一级的平行反应



以下那个说法是错误的？（　）

a. $k_{总}=k_1+k_2$　　b. $E_{总}=E_1+E_2$　　c. $\frac{k_1}{k_2}=\frac{c_B}{c_C}$　　d. $t_{1/2}=\frac{ln2}{k_1+k_2}$

11. 在水中加入表面活性剂后将发生（式中γ为溶液的表面张力）（　）

a. $\frac{d\gamma}{dc}<0$，正吸附　　b. $\frac{d\gamma}{dc}<0$，负吸附　　c. $\frac{d\gamma}{dc}>0$，正吸附　　d. $\frac{d\gamma}{dc}>0$，负吸附

石油大学（华东）

2005 年硕士研究生入学考试试题

考试科目：物理化学　　总 4 页 第 1 页

一、概念题（共 45 分，1.5 分/个）

1. 理想气体反应体系$CO(g)+H_2O(g)=CO_3(g)+H_2(g)$，用物质的量表示的平衡常数$K_a$（　）

a. 仅与温度有关　　b. 与温度、压力有关

c. 与温度、压力、惰性组分有关　　d. 与反应物浓度有关

2. 已知物质 A 和 B 形成理想溶液，则（　）

a. 溶剂分子与溶质分子间只有非常小的作用力　　b. 该溶液沸点升高

c. 溶液中的两组分可通过精馏进行分离　　d. A 与 B 的混合熵变为零

3. 方程$\frac{dlnp}{dT}=\frac{\Delta_{相}H}{RT^2}$适用于下列变化中的那一种（　）

a. 固态碘与碘蒸气的两相平衡系统　　b. 1mol 氧气从始态T_i、p_1变化到T_2、p_2

c. 乙醇与水溶液的气液两相平衡系统　　d. 氨基甲酸铵分解为氨气和二氧化碳

4. 某电池电动势的温度系数$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p=0$，则（　）

a. 电池反应放热　　b. 电池反应吸热　　c. 反应不吸热也不放热　　d. $Q_p=\Delta_rH_m$

5. 一定 T、p 下可以发生Δ G>0 的反应是（　）

a. 原电池中的反应　　b. 光化学反应　　c. 催化反应　　d. 溶液中的反应

6. 最常用来测定高分子溶质摩尔质量的稀溶液的依数性质是（　）

a. 蒸气压降低　　b. 沸点升高　　c. 凝固点降低　　d. 渗透压

7. 催化剂可使化学反应的下列物理量中哪一个改变？（　）

a. ΔG　　b. K_p^θ　　c. Q_p　　d. E_a

8. 对于反应 R→P，若反应物 R 反应掉$\frac{3}{4}$所需时间是它反应掉$\frac{1}{2}$所需时间的 2 倍，则反应级数为（　）

a. 零级　　b. 二级　　c. 一级　　d. 三级

9. 可直接用公式 dH=TdS+VdP 进行计算的是（　）

a. 90℃的水蒸汽在p^θ下凝聚为水　　b. CO(g)进行绝热不可逆膨胀

c. 电解质水制取氢气和氧气　　d. 氮气和氢气的混合气在一定条件下生成氨气

10. 反应$N_2(g)+3H_2(g)=2NH_3(g)$，600K 时$K_p^\theta(600K)=1.96\times10^{-3}$，当各物质分压都为$p^\theta$时，反应的$\Delta_rG_m$为（　）

a. $\Delta_rG_m>0$　　b. $\Delta_rG_m<0$　　c. $\Delta_rG_m=0$　　d. $\Delta_rG_m<\Delta_rG_m^\theta$

11. 用相同体积$0.01mol\cdot dm^{-3}$KI 和$0.15mol\cdot dm^{-3}AgNO_3$溶液制备的 AgI 溶胶，分别加入相同溶度的下列电解质，聚沉能力最强的是（　）

a. NaCl　　b. $FeCl_3$　　c. $MgSO_4$　　d. K_3PO_4

12. 向溶胶中加入电解质可以（　）

a. 降低热力学电势φ_0　　b. 减小扩散层厚度

c. 减小紧密层厚度　　d. 减小胶团荷电量

13. 兰缪尔（Langmuir）吸附理论中最重要的基本假设是（　）

中国石油大学（华东）

2006 年硕士研究生入学考试试题（A 卷）

考试科目：物理化学　　总 4 页 第 1 页

注意：所有试题答案必须标明题号，按序在专用答题纸上，写在本试卷上或草稿纸上一律不给分。

一、单项选择题（共 36 分，1.5 分/题）

1. 封闭系统是指（　）

a. 系统不与环境间交换功　　b. 系统不与环境间交换热

c. 系统不与环境间交换物质　　d. 系统内部物质种类不改变

2. 在 p-V 图上理想气体的一条恒温线和一条绝热线（　）

（A）不能相交；（B）只能相交一次；（C）最多相交两次；（D）可相交多次。

3. 用 1mol 理想气体进行焦耳实验（自由膨胀），求得$\Delta S = 19.16\mathrm{J}\cdot\mathrm{K}^{-1}$，则体系的吉布斯自由能变化为（　）

a. $\Delta G = 19.16\mathrm{J}$　　b. $\Delta G < 19.16\mathrm{J}$　　c. $\Delta G > 19.16\mathrm{J}$　　d. $\Delta G = 0$

4. 已知某纯物质的液体在凝固时，液体的密度大于固体的密度，则随压力的升高该液体的凝固点（　）

a. 不变　　b. 增大　　c. 减小　　d. 不确定

5. 已知某可逆的$\left(\partial\Delta_{\mathrm{r}}\mathrm{H_m}/\partial\mathrm{T}\right)_{\mathrm{p}} = 0$，则当反应温度降低时其熵变$\Delta_{\mathrm{r}}\mathrm{S_m}$（　）

a. 减小　　b. 增大　　c. 不变　　d. 难以判断

6. 下列电池中能测定 AgCl 的$\Delta_{\mathrm{f}}\mathrm{G}_{\mathrm{m}}^{\theta}(\mathrm{AgCl})$的是（　）

a. $\mathrm{Ag(s)|AgCl(s)|KCl(aq)|Cl_2}\left(\mathrm{p}^{\theta}\right),\mathrm{Pt}$

b. $\mathrm{Ag(s)|Ag^+||Cl^-|Cl_2(g),Pt}$

c. $\mathrm{Ag(s)|Ag^+||Cl^-|AgCl(s)|Ag(s)}$

d. $\mathrm{Ag(s)|AgCl(s)|Cl^-|Ag^+|Ag(s)}$

7. 气固相反应$\mathrm{CaCO_3(s)} \rightleftharpoons \mathrm{CaO(s)} + \mathrm{CO_2(g)}$已达平衡。在其它条件不变的情况下，若把$\mathrm{CaCO_3(s)}$的颗粒变得极小，则平衡将（　）

a. 向左移动　　b. 向右移动　　c. 不移动　　d. 来回不定移动

8. 一定条件下，氢和氧反应以爆炸的方式进行是因为（　）

a. 大量的引发剂的引发　　b. 直链传递的速度增加

c. 自由基被消除　　d. 生成双自由基形成支链

9. 某反应随温度升高，平衡正向移动，则可知该反应（　）

a. 是放热反应　　b. 是吸热反应　　c. 反应的热效应为零　　d. 正逆反应活化能相等

10. 某双原子分子 AB 取振动基态能量为零，在温度 T 时的振动配分函数为 1.02，则粒子分布在$\nu = 0$的基态上的分布数$\mathrm{N_0/N}$应为（　）

a. 1.02　　b. 0　　c. 1　　d. $1/1.02$

11. 设 25℃、101325Pa 下的$\mathrm{H_2O(l)}$和 50℃、101325Pa 下的$\mathrm{H_2O(l)}$的化学势分别为μ_1和μ_2，则（　）

a. $\mu_1 > \mu_2$　　b. $\mu_1 < \mu_2$　　c. $\mu_1 = \mu_2$　　d. 不能判断μ_1和μ_2大小

中国石油大学（华东）

2007 年硕士研究生入学考试试题（A 卷）

考试科目：物理化学　　总 4 页 第 1 页

注意：考生在本试卷或草稿纸上答题无效。所有试题答案必须标明题号，按序写在专用答题纸上。

以下是试题内容：

一、单项选择题（36 分，1.5 分/题）

1. 下列各过程可应用公式$dU = n(C_{p,m} - R)dT$进行计算的是（ ）

a. 实际气体等压可逆冷却　b. 恒容搅拌某液体以升高温度

c. 理想气体绝热可逆膨胀　d. 量热弹中的燃烧过程

2. 在 pV 图上，卡诺循环所包围的面积代表了（ ）

a. 循环过程的$\sum Q$　b. 循环过程的自由能变化$\sum \Delta G$

c. 循环过程的熵变$\sum \Delta S$　d. 循环过程的焓变$\sum \Delta H$

3. 已知某可逆反应的$(\partial \Delta_r H_m/\partial T)_p = 0$，则当反应温度降低时其熵变$\Delta_r S_m$（ ）

a. 减小　b. 增大　c. 不变　d. 难以判断

4. 某稀溶液中溶质 B 的化学势（ ）

a. 只能有一种表达形式　b. 只能有一个确定的值

c. 只能有一种标准态　d. 只能因 A 的浓度而改变

5. 假设 A、B 二组分混合物可以形成理想液体混合物，则下列叙述中不正确的是（ ）

a. A、B 分子间无相互作用　b. A、B 都遵守拉乌尔定律

c. 液态混合物的蒸气压介于 A、B 的蒸气压之间　d. A、B 混合过程不存在热效应

6. 对任意一化学反应，等压热效应与等容热效应的关系为$Q_p = Q_V + \sum \nu_{B(g)} RT$(式中$\nu_{B(g)}$为反应中气体的计量系数)故（ ）

a. $Q_p > Q_V$　b. $Q_p < Q_V$　c. $Q_p = Q_V$　d. 无法确定两者的相对大小

7. 将反应$H^+ + OH^- = H_2O$设计成可逆电池，选出下列电池中正确的一个是（ ）

a. $Pt|H_2|H^+(aq)||OH^-|O_2|Pt$

b. $Pt|H_2|NaOH(aq)|O_2|Pt$

c. $Pt|H_2|NaOH(aq)||HCl(aq)|H_2|Pt$

d. $Pt|H_2(P_1)|H_2O|H_2(P_2)|Pt$

8. 长江三角洲的形成，从胶体科学看，是因为（ ）

a. 长江水中含泥沙太多　b. 长江水含盐量太大

c. 长江水中泥沙颗粒太大，易沉降　d. 电解质（海水）引起的聚沉作用

9. 一定温度下，CO 和N_2的转动配分函数分别为（ ）

a. 124，124　b. 124，62　c. 62，124　d. 62，62

10. 粒子配分函数 q 中的任一项与 q 本身之比表示（ ）

a. 是在两个能级上粒子分布数之比　b. 粒子在某一能级上出现的几率

c. 粒子在某一能级上的分布数　d. 粒子在两个能级上出现的几率之比

11. 绝热条件下，373.15K 的 NaCl 加入 273.15K 的碎冰中，体系的温度将如何变化（ ）

a. 不变　b. 降低　c. 升高　d. 不能确定

12. 为了测量双液电池的电动势，在两电极之间需要用盐桥来联接，在下列各种溶液中可作盐桥溶液是是（ ）

中国石油大学（华东）

2008 年硕士研究生入学考试试题（A 卷）

考试科目：物理化学　　总 4 页 第 1 页

注意：考生在本试卷或草稿纸上答题无效。所有试题答案必须标明题号，按序写在专用答题纸上。

以下是试题内容：

1. 真实气体经绝热自由膨胀后，体系的温度降（　）

a. 不变　b. 增大　c. 减少　d. 不能确定

2. 戊烷的标准摩尔燃烧焓为$-3520\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，$\text{CO}_2(\text{g})$和$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$的标准摩尔生成焓分别为$-395\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$和$-286\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，则戊烷的标准摩尔生成焓为（　）

a. $2839\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$　b. $-2839\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$　c. $171\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$　d. $-171\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

3. 真实气体在一定条件下，当分子间引力占主导地位时，其压缩因子（　）

a. 小于 1　b. 大于 1　c. 等于 1　d. 不能确定

4. 蔗糖水溶液和纯水经半透膜达成渗透平衡，该平衡系统自由度为（　）

a. 1　b. 2　c. 3　d. 4

5. 光化学反应与热反应的相同之处在于（　）

a. 都需要活化能　b. 温度系数都较小

c. 反应均向着$\Delta_r G_m$(T、p、W’=0)减小的方向进行　d. 化学反应平衡常数与光强度无光

6. 对由各种方法制备的溶胶进行半透膜渗析或电渗析的主要目的是（　）

a. 除去杂质，提高纯度

b. 除去过多的电解质离子，提高稳定性

c. 除去小胶粒，提高均匀性

d. 除去过多的溶剂，提高浓度

7. 对于宏观性质 N，U，V 确定的热力学系统，下列叙述正确的是（　）

a. 只有一种确定的分布

b. 只有一种确定的微观状态

c. 粒子在各能级上的数量可以任意分布

d. 微观状态总数有一确定的值

8. 理想气体等温度膨胀后，粒子的配分函数（　）

a. q_t减小　b. q_t增大　c. q_v增大，q_t减小　d. q_v、q_r、q_t均增大

9. 对标准氢电极的规定是（　）

a. 298K、$p(\text{H}_2)=100\text{kPa}$、$a(\text{H}^+)=1$时氢电极的$E^\theta=0$

b. 任意温度，$p(\text{H}_2)=100\text{kPa}$、$a(\text{H}^+)=1$时氢电极的$E^\theta=0$

c. 298K、$p(\text{H}_2)$为任意值、$a(\text{H}^+)=1$时氢电极的$E^\theta=0$

d. 298K 时氢电极的$E^\theta=0$

10. 298K 时双液电池$\text{Ag}|\text{AgNO}_3(a_1)||\text{AgNO}_3(a_2)|\text{Ag}$，当$a_1>a_2$时，则（　）

a. E=0　b. E<0　c. E>0　d. 不好确定

11. 减小电极浓度差极化的主要措施是（　）

a. 降低温度　b. 增大溶液的离子强度　c. 增大电流密度　d. 强烈搅拌

12. 相同温度、压力下，饱和溶液中溶质的化学势μ与纯溶质的化学势μ^*的关系为（　）

a. $\mu=\mu^*$　b. $\mu>\mu^*$　c. $\mu<\mu^*$　d. 不能确定

中国石油大学（华东）

2009 年硕士研究生入学考试试题

考试科目：物理化学（A）

注意：考生在本题或草稿纸上答题无效。所用试题答案必须标明题号，按序写在专用答题纸上。

以下是试题内容：

一、填空题（共 20 分，2 分/题）

1. 热力学规定气体的标准态为 _____。
2. 熵增加原理可表述为_____，它是依据_____提出的。
3. 若 A 和 B 可形成低共沸混合物 E，欲在精馏塔中将任意比例的 A 和 B 的混合物分离，则塔顶将馏出_____；塔底将馏出_____。
4. 对于平行反应，改变各反应速率系数 k 值之比，常采用方法有_____和_____。
5. 298K 时，纯水的蒸气压为 3.43kPa，某溶液中水的摩尔分数$x_1 = 0.98$，与溶液呈平衡的气相中水的分压为 3.07kPa。以 298K，100kPa 的纯水为标准态，则该溶液中水的活度因子（系数）γ_{H_2O}=_____；水对 Raoult 定律产生_____偏差。
6. 碰撞理论中反应的阈能E_c指_____；在 300K 下，若分子 A 和 B 需经过每一千万次碰撞才能发生一次反应，这个反应的阈能E_c =_____$kJ \cdot mol^{-1}$
7. 可将反应$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl(s)$设计成电池为_____；电池反应达平衡时，电动势 E 等于_____。
8. 液体在固体表面上的铺展系数 S=_____（写出定义式）；液体在固体表面上铺展的必要条件是 S_____0。
9. 已知温度 T 时，某种粒子的能级$\varepsilon_j = 2\varepsilon_i$，简并度$g_j = 2g_i$，则$\varepsilon_j$和$\varepsilon_i$上分布的粒子数之比为_____。
10. 形成憎液溶胶的必要条件是_____和_____。

二、简答题（共 30 分，6 分/题）

1. 理想气体经历绝热膨胀过程，$W = \Delta U$。绝热膨胀时若外压力为零则$W = 0$，$\Delta U = 0$；若外压不为零则$\Delta U \neq 0$。以上两ΔU不相等与 U 为状态函数的性质是否矛盾？

2. 试说明盐桥的作用及选用盐桥时应注意的问题？

3. 用化学势表示$2SO_2 + O_2 = 2SO_3$反应的平衡条件，以及反应向右和向左进行的条件。

4. 容器中方有油和水，用力振荡使之完全混合，静置一段时间后会有什么现象发生？为什么？

5. 请写出吉布斯溶液表面吸附公式。“对于表面活性剂溶液，浓度越大，溶液表面的吸附量就越大”，此说法对否？为什么？

中国石油大学（华东）

2010 年硕士研究生入学考试试题

注意：考生在本题或草稿纸上答题无效。所用试题答案必须标明题号，按序写在专用答题纸上。

以下是试题内容

一、选择题（2 分/题，共 20 分）

1、已知 A 液体与 B 液体可形成理想液体混合物，下面不正确的是（ ）

A、$\Delta_{mix}U=0$　B、$\Delta_{mix}U=0$　C、$\Delta_{mix}V=0$　D、$\Delta_{mix}S=0$

2、某一固体在 25℃和 101325Pa 压力下升华，这意味着（ ）

A、固体比液体密度大　B、三相点压力大于 101325Pa

C、三相点温度小于 25℃　D、三相点压力小于 101325Pa

3、反应 $CaCO_3(s)\rightarrow CaO(s)+CO_2(g)$一定温度下已达平衡。在保持其它条件不变情况下，仅减小 $CaCO_3(s)$颗粒的直径时，则平衡（ ）

A、不移动　B、向左移动　C、向右移动　D、无法确定

4、两种金属离子同时在阴极上析出的条件应是两种离子的（ ）

A、过电势相等　B、浓度相等　C、迁移速率相等　D、析出电势相等

5、下面哪个描述最能说明胶体体系（ ）

A、不均匀体系　B、超微多相体系　C、纳米体系　D、能产生光反射的体系

6、对于宏观性质 N,U,V 确定的热力学系统，下面叙述正确的是（ ）

A、微观状态总数有一定的值　　B、只有一种确定的微观状态

C、粒子在各能级上的数量可以任意分布　D、只有一种确定的分布

7、一定温度下纯液体的表面张力为γ_0，在该液体中加入某溶质 B 后溶液的表面

中国石油大学（华东）

2011 年硕士研究生入学考试试题

考试科目：物理化学

注意：考生在本题或草稿纸上答题无效。所有试题答案必须标明题号，按序写在专用答题纸上。

以下是试题内容：

一、选择题（2 分/题，共 20 分）

1、对于理想气体，下面表达正确的是（ ）

a. 分子间作用力为零 b. 逸度系数为零 c. 热力学能为零 d. 压缩因子为零

2、同种物质，$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$ 的绝对值（ ）

a. 固态的最大 b. 气态的最大 c. 液态的最大 d. 不能比较

3、物质 A 和 B 构成的系统，当物质 A 的偏摩尔体积增大时，物质 B 的偏摩尔体积（ ）

a. 随之增大 b. 随之减小 c. 保持不变 d. 以上三者都有可能

4、在平衡温度、压力下，固体融化过程（ ）

a. $\Delta H=0$ b. $\Delta U=0$ c. $\Delta G=0$ d. $\Delta Q=0$

5、导致唐南（Donnan）平衡产生的根本原因是（ ）

a. 溶液浓度大，大离子迁移速率

b. 小离子浓度大，影响大离子通过半透膜

c. 大离子不能透过半透膜，且因静电作用使小离子在膜两边浓度不同

d. 大离子浓度大，妨碍小离子通过半透膜

6、不饱和溶液中溶质的化学势μ与纯溶质的化学势μ^*的关系式为（ ）

a. $\mu=\mu^*$ b. $\mu>\mu^*$ c. $\mu<\mu^*$ d. 不能确定

7、冬季建筑施工中，为了保证施工质量，常在浇注混凝土时加入少量盐类，其主要作用是（ ）

a. 增加混凝土的强度 b. 防止建筑物被腐蚀

c. 降低混凝土的固化温度 d. 吸收混凝土中的水分

8、电化学测量中，经常用镀铂黑的铂电极，镀铂黑的目的是（ ）

a. 防止铂电极氧化 b. 提高电极测量的灵敏度

c. 使电极导电性变好 d. 增加比表面积，减少极化

9、研究统计热力学的基本方法是（ ）

a. 力学理论与统计学原理相结合 b. 对配分函数析因子

c. 对微观量求统计平均值 d. 求解微观粒子的运动方程

10、298K 时，纯水的蒸气压为 3167.7Pa，某溶液水的摩尔分数$x_1=0.98$，与溶液成平衡的气相中，水的分压为 3066Pa，以 298K，p^θ为纯水的标准态，则该溶液中水的活度系数为（ ）

a. 大于 1 b. 小于 1 c. 等于 1 d. 不确定

二、简要回答下列问题（6 分/题，共 30 分）

1、将水滴在洁净的玻璃上，水会自动铺展开来，此时水的表面积不是变小而是变大，这与液体有自动缩小其表面积的趋势是否矛盾？请说明理由。

2、一般固体分解产生气体时，常常大量吸热，试比较这类固体在低温与高温下的稳定性。

中国石油大学（华东）
2012 年硕士研究生入学考试试题 C

考试科目：物理化学 814　　总 3 页　第 1 页

注意：考生在本试题或草稿纸上答题无效。所有试题答案必须标明题号，按序写在专用答题纸上。考生需自带计算器。

以下是试题内容：

一、选择题（每题只有一个正确答案，每题 1 分，共 15 分）

1、H_2 和 O_2 在绝热恒容的钢瓶中发生反应，则（　　）。

a、$\Delta U=0$　　b、$\Delta H=0$　　c、$\Delta S=0$　　d、$\Delta G=0$

2、一根毛细管插入水中，液面上升的高度为 h，当在水中加入少量的 NaCl，这时毛细管中液面的高度（　　）。

a、等于 h　　b、大于 h　　c、小于 h　　d、无法确定

3、硫酸与水可形成 $H_2SO_4\cdot H_2O(s)$、$H_2SO_4\cdot 2H_2O(s)$、$H_2SO_4\cdot 4H_2O(s)$ 三种水合物，问在 101325 Pa 的压力下，能与硫酸水溶液及冰平衡共存的硫酸水合物是（　　）。

a、$H_2SO_4\cdot H_2O(s)$　　b、$H_2SO_4\cdot 2H_2O(s)$

c、$H_2SO_4\cdot 4H_2O(s)$　　d、不可能有硫酸水合物与之平衡共存

4、在稀的砷酸溶液中通入 H_2S 制备硫化砷（As_2S_3）溶胶，该溶胶稳定剂是 H_2S，则其胶团结构式是（　　）。

a、$[(As_2S_3)_m\cdot nH^+\cdot(n-x)HS^-]^{x+}\cdot xHS^-$　　b、$[(As_2S_3)_m\cdot nHS^-\cdot(n-x)H^+]^{x-}\cdot xH^+$

c、$[(As_2S_3)_m\cdot nH^+\cdot(n-x)HS^-]^{x-}\cdot xHS^-$　　d、$[(As_2S_3)_m\cdot nHS^-\cdot(n-x)H^+]^{x+}\cdot xH^+$

5、配分函数 q 的定义式为（　　）。

a、$q=\sum g_i\exp(-\dfrac{\varepsilon_i}{kT})$　　b、$q=\left(\dfrac{2\pi mkt}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}V$

c、$q=g_i\exp(-\dfrac{\varepsilon_i}{kT})$　　d、$q=Ng_i\exp(-\varepsilon_i/kT)$

6、某温度时，$NH_4Cl(s)$ 分解压力是 100kPa，则分解反应的标准平衡常数 $K^{\ominus}$ 为（　　）。

a、1　　b、1/2　　c、1/4　　d、1/8

7、根据气体反应的碰撞理论，下列哪一项为影响反应速率的最佳选择。（　　）

a、碰撞频率　　b、阈能　　c、反应焓　　d、碰撞频率和阈能

8、在下述电池中，电池电动势与氯离子活度无关的是（　　）。

a、$Hg\mid Hg_2Cl_2(s)\mid KCl(aq)\|AgNO_3(aq)\mid Ag$

b、$Zn\mid Zn^{2+}(aq)\|KCl(aq)\mid AgCl(s)\mid Ag$

中国石油大学（华东）
2013 年硕士研究生入学考试试题 B

考试科目：物理化学 814　　总 3 页　第 1 页

注意：考生在本试题或草稿纸上答题无效。所有试题答案必须标明题号，按序写在专用答题纸上。考生需自带计算器。

以下是试题内容：

一、选择题（每题只有一个正确答案，每题 1 分，共 15 分）

1、在一个绝热恒容钢瓶中，发生一个放热的分子数增加的化学反应，那么（　　）。

a、$Q>0$、$W>0$、$\Delta U>0$　　b、$Q=0$、$W=0$、$\Delta U<0$

c、$Q=0$、$W=0$、$\Delta U=0$　　d、$Q<0$、$W>0$、$\Delta U<0$

2、在 273.15K、$2\,p^{\ominus}$ 时，水的化学势与冰的化学势进行比较，大小关系为（　　）。

a、前者高　　b、前者低　　c、相等　　d、不可比较

3、已知在 318K 时纯丙酮的的蒸气压为 43.063 kPa，今测得氯仿的摩尔分数为 0.30 的丙酮一氯仿二元溶液上方丙酮的蒸气压为 26.77kPa，则此溶液（　　）。

a、为理想液体混合物　　b、对丙酮为正偏差

c、对丙酮为负偏差　　d、无法确定

4、25℃浓度为 $0.10\,\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$ 溶液中，K^+ 子迁移数为 $t(K^+)$，Cl^- 离子迁移数为 $t(Cl^-)$。若在此溶液中加入等体积的 $0.10\,\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$ HCl，则 $t(K^+)+t(Cl^-)$ 应为（　　）。

a、等于 1　　b、小于 1

c、等于 $1/2\,t(K^+)+t(Cl^-)$　　d、等于 $t(K^+)+2t(Cl^-)$

5、在等温等压下，化学反应系统达平衡时，下列式子不一定成立的是（　　）。

a、$\Sigma\nu_B\mu_B=0$　　b、$\left(\partial G/\partial\xi\right)_{T,P}=0$

c、$\Delta_r G_m=0$　　d、$\Delta_r G_m^{\ominus}=0$

6、用等体积的 $0.05\,\mathrm{mol\cdot m^{-3}}$ $AgNO_3$ 溶液和 $0.1\,\mathrm{mol\cdot m^{-3}}$ KCl 溶液混合制得 AgCl 溶胶，下列电解质中聚沉力最强的是（　　）。

a、NaCl　　b、Na_2SO_4　　c、Na_3PO_4　　d、$AlCl_3$

7、以 $AgNO_3$ 为稳定剂的 AgI 溶胶，当达到等电点状态时，其胶粒结构为（　　）。

a、$[(AgI)_m nAg^+ nNO_3^-]$　　b、$(AgI)_m$

c、$(AgI)_m\cdot nAg^+$　　d、$[(AgI)_m\cdot nAg^+\cdot(n\text{-}x)NO_3^-]^{x^+}\cdot xNO_3^-$

8、已知 1000K 时，$\gamma_{Al_2O_3,\,s-g}=1\,\mathrm{N\cdot m^{-1}}$，$\gamma_{Ag,\,l-g}=0.92\,\mathrm{N\cdot m^{-1}}$，$\gamma_{Ag(l)\text{-}Al_2O_3}=1.77\,\mathrm{N\cdot m^{-1}}$。在相同温度下液态银滴在 $Al_2O_3(s)$ 表面上的接触角 θ 为（　　）。

2015年石油大学华东814物理化学真题回忆

题型：

15道选择（15分），5个简答题（7×5=35分），计算与证明（100分，共7个大题）。

考点：

选择题：比较简单，有重复，有折光率的考点

简答题：

第一道是关于确定反应级数，有abc各增加1倍，反应速率增加64倍，当ab保持不变时，c增加一倍，反应速率增加4倍，当ab各增加为原来的1倍时，反应速率增加效果相同。试确定abc的反应分级数。

第二道题是有关实验的一道题，关于折光率，如何确定ab混合物的物质种类。

第五道

若天空中的小水滴要起变化,一定是其中大水滴进行蒸发,水蒸气凝结在小水滴,使大小不等的水滴趋于相等

第四题

为了得到高纯度的氢气，在氢气里加入少量氧气与氢气反应，试从化学热力学的角度，如何检验氢气的纯度？

第三题用稳态法求速率方程。

计算题：

1、已知毛细管半径，接触角，和密度，求汞的界面张力　（2）比较水和汞

2、设计一电化学实验（Ag　Hcl），求等效热，说下理论依据。

3、电池的反应方程式及电动势的计算

其他考点是相平衡，组分的，都是基础题。

2015年石油大学华东814物理化学

简答题：

1、反应 QA+bB+cC—>P,当A,B,C都增加一倍时，反应速率增加64倍，当A,B保持不变时，C增加为原来的5倍，反应速率变为原来的4倍，当A和B各变为原来的4倍时，反应速率变化相同，试确定A，B，C的反应级数，是基元反应么

2、A，B两种物质的折射率明显不同，今有A，B混合的溶液，用折光率的方法确定组成？

折光率用于确定液体混合物的组成。在蒸馏两种或两种以上的液体混合物且当各组分的沸点彼此接近时，就可利用折光率来确定馏分的组成。因为当组分的结构相似和极性h，混合物的折光率和物质的量组成之间常呈线性关系。例如，由1mol四氯化碳和1mol甲苯组成的混合物， 为1.4822，而纯甲苯和纯四氯化碳在同一温度下分别为1.4944和1.4651。所以，要分馏此混合物时，就可利用这一线性关系求得馏分的组成。

3、氢气中混有少量氧气，用燃烧法去除少量的氧气，试从化学热力学方法的角度，如何检验氢气的纯度

4、$Cu^{2+}+2e^{-}$—> Cu 的标准电极为 0.05w,则其逆反应 $Cu-2e^{-}$—>Cu^{2+}的标准电极电势也为0.05w,判断此种说法是否正确。

5 若天空中的小水滴要起变化,一定是其中大水滴进行蒸发,水蒸气凝结在小水滴,使大小不等的水滴趋于相等，这种说法对吗

不对，空气中的水蒸汽凝结成小水滴才使得温度下降。而不是大水滴进行蒸发。

计算题：

5 ： 有0.001mol .kg^{-1} K_2SO_4 和0.003 mol Kg^{-1} Na_2SO_4,求 Na_2SO_4 的离子平均活度。

6 25 °C 时甲烷溶在苯中，当平衡浓度 x(CH4)=0.0043 时, CH4 在平衡气相中的分压为245 kPa。试计算

（1）25°C 时当 x(CH4)=0.01 时的甲烷苯溶液的蒸气总压 p。（2）与上述溶液成平衡的气相组成 y(CH4)。 已知25 ° C时液态苯和苯蒸气的标准生成焓分别为48.66和82.93，苯在 101 325 Pa下的沸点为80.1 ° C。

中国石油大学（华东）
2016 年硕士研究生入学考试试题

考试科目：物理化学　814　　总 3 页　第 1 页

注意：考生在本试题或草稿纸上答题无效。所有试题答案必须标明题号，按序写在专用答题纸上。考生需自带计算器。

以下是试题内容：

一、选择题（每题只有一个正确答案，每题 1 分，共 15 分）

1、当一定量的理想气体全部冲入一真空绝热容器后，其温度将_____。

a. 升高　b. 降低　c. 不变　d. 难以确定

2、关于状态函数的性质，下列说法正确的是_____。

a. 可表示成全微分形式　b. 相互独立

c. 都有偏摩尔量　d. 变化值仅取决于始态、末态，与体系的量无关

3、今有 298 K，$p^{\ominus}$的 N_2 气[状态Ⅰ]和 323 K，$p^{\ominus}$的 N_2 气[状态Ⅱ]各一瓶，问哪瓶 N_2 气的化学势大？_____

a. $\mu(\mathrm{I})<\mu(\mathrm{II})$　b. $\mu(\mathrm{I})>\mu(\mathrm{II})$　c. $\mu(\mathrm{I})=\mu(\mathrm{II})$　d. 不可比较

4、对一定的实际电化学反应体系，电解池的分解电压 E_1，可逆电池电动势 E_2 与电池的端电压 E_3 三者之间的关系是_____。

a. $E_3>E_1>E_2$　b. $E_1>E_3>E_2$　c. $E_1>E_2>E_3$　d. $E_2>E_3>E_1$

5、化学反应的过度状态理论认为_____。

a.反应速率取决于活化络合物的生成速率

b.反应速率取决于活化络合物分解为产物的分解速率

c.用热力学方法可以算出速率系数 (速率常数)

d.活化络合物和产物间可建立平衡

6、初级光化学反应 $\mathrm{M}+h\nu\rightarrow\mathrm{A}+\mathrm{B}$ 的反应速率_____。

a. 与M的浓度和光强度都有关　b. 只与M的浓度有关

c. 与 M 的浓度和光强度都无关　d. 只与光强度有关

7、已知 1000K 时，各界面的界面张力为 $\gamma_{Al_2O_3(s)-g}=1\ \mathrm{N\cdot m^{-1}}$，$\gamma_{Ag(l)-g}=0.92\ \mathrm{N\cdot m^{-1}}$，$\gamma_{Ag(l)-Al_2O_3(s)}=1.77\ \mathrm{N\cdot m^{-1}}$。在相同温度下液态银滴在 $Al_2O_3(s)$表面上的接触角（润湿角）θ 为_____。

a.33.2°　b.46.5°　c.85.2°　d.146.8°

8、已知某水溶液的表面张力与其活度的关系为 $\gamma=(72-0.5a+0.2a^2)\mathrm{N\cdot m^{-1}}$，若发生溶液表面正吸附，则溶液的活度 a 应_____。

a. $=0.5$　b. $=0.1$　c. >1.25　d. <1.25

9、固一液界面双电层的形成是由于_____。

a.离子溶剂化作用　b.固液两相在布朗运动中摩擦带电

c.静电作用及质点运动　d.外电场对胶体溶液的作用

第三本书 :中国石油大学(华东)复习习题库；共 228 页

包含十二套试卷及答案、十套模拟题

考研鸟提示：根据 2001-2016 年中国石油大学（华东）物理化学考研真题的特点，注意以下两个方面

1、真题中有往年的很多原题，如 2016 年选择题 7、8、11 都是往年的原题

2、真题选择题和大题会有在考研鸟提供的中国石油大学(华东)物理化学考研习题库的原题。如 2016 年计算题第 7 题为习题三中的原题，请大家重视。

试题一

一、**概念题（20 分，1 分/个）**

1. 实际气体全部液化应满足的条件是 （ ）

a. $T > T_C, P > P_C$ b. $T_r < 1, P_r < 1$

c. $T_r < 1, P > P_T^*$ (P_T^* 为 T 温度下的饱和蒸汽压) d. $T_r > 1, P_r < 1$

2. 理想气体经过焦-汤节流膨胀过程后，以下热力学函数的变化何者为零？（ ）

a. ΔG b. ΔU c. ΔF d. ΔS

3. 某化学反应恒温恒压下在可逆电池中完成时从环境吸热，则 （ ）

a. $\Delta G > 0$ b. $\Delta U > 0$ c. $\Delta H > 0$ d. $\Delta S > 0$

4. 化学反应 $Ag(s) + \frac{1}{2}O_2(g) = Ag_2O(s)$ 的平衡体系中，可能平衡共存的相数最多有 （ ）

a. 2 相 b. 3 相 c. 4 相 d. 5 相

5. 一定温度、压力下，化学反应 $Ag(s) + \frac{1}{2}O_2(g) = Ag_2O(s)$ 可能自动发生的条件是 （ ）

a. $\Delta S > 0$ b.反应体系的压力熵 $Q_P > K_P^{\vartheta}$

c. $\sum \upsilon_B \mu_B < 0$ d. $\Delta_r G_m^{\vartheta} < 0$

6. 下列电解质溶液中平均活度系数最小的是 （ ）

a. $0.01 mol.kg^{-1} LaCl_3$ b. $0.01 mol.kg^{-1} CaCl_2$

c. $0.01 mol.kg^{-1} KCl$ d. $0.001 mol.kg^{-1} KCl$

7. 隔离体系中发生下列过程，一定可逆的过程是： （ ）

a. $\Delta G = 0$ b. $\Delta H = 0$ c. $\Delta S = 0$ d. $\Delta U = 0$

8. 将少量的 $AgNO_3$ 溶液逐渐滴加到 $0.50 dm^3$、$0.02 mol.dm^{-3}$ 的 KCl 溶液中制成 $AgCl$ 溶胶，在外电场作用下胶粒将 （ ）

a. 静止不动 b.向负极移动 c.向正极移动 d. 作自由热运动

9. 一定温度下，液体 A 和 B 饱和蒸汽压的关系为 $P_A^* = 2P_B^*$，已知 A 和 B 可形成理想溶液，则相同温度下当体系达气液平衡时，若 A 在液相中的浓度 $x_A = 0.50$ 时，则 A 在气相中的浓度 y_A 为 （ ）

参考答案

一．概念题

1.c; 2.b; 3.d; 4.c; 5.c;

6.a 7.c; 8.c; 9.c; 10.a;

11.a; 12.b; 13.d; 14.b; 15.d;

16.c; 17.a; 18.d; 19.c; 20.a.

二．简答题

1.链反应：由大量的反复循环的连续反应（也包含一些对行和平行反应）组成的反应。

一般特征：链引发、传递、终止

建立其速率方程常用的近似方法：稳态近似法、速控步近似法。

2. $Pt, H_2(p^\vartheta) \mid HCl(b) \mid AgCl(s) + Ag(s)$

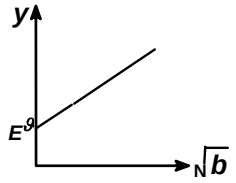
$$H_2(p^\vartheta) + 2AgCl(s) = 2Ag(s) + 2HCl(b)$$

$$E = E^\vartheta - \frac{RT}{2F}\ln a_{HCl}^2 = E^\theta - \frac{2RT}{F}\ln\frac{b}{b^\vartheta} - \frac{2RT}{F}\ln\gamma_\pm$$

$$E + \frac{2RT}{F}\ln\frac{b}{b^\vartheta} = E^\vartheta - \frac{2RT}{F}\ln\gamma_\pm = E^\vartheta + \frac{2RT}{F}2.303A\sqrt{b}$$

令 $y = E + \frac{2RT}{F}\ln\frac{b}{b^\vartheta}$ 则 $y = E^\vartheta + c\sqrt{b}$

给出 b,测出 E,可求知 y。做出 $y \sim\sim \sqrt{b}$ 图，外推至 $\sqrt{b} \to 0$，求出 E^ϑ。



则 $\Delta_r G_m^\vartheta = -ZE^\vartheta F = -RT\ln K_a \xrightarrow{\text{求出}} K_\alpha$ 。

3. 过热现象：沸点温度下液体不沸腾的现象。

原因：曲界面压力差使小汽泡难以形成。

防止办法：加沸石。

4. Langmuir 吸附基本假定：（1）固体表面是均匀的；（2）被吸附分子间无相互作用力；

（3）吸附是单分子层的；（4）吸附是动态平衡。

吸附等温式： $\theta = \frac{ap}{1+ap}$

试题二

一、选择和填空（每题 1 分，共 16 分）

1．理想气体的特点是[　　]

A．温度低与临界温度；　　B．内能为零；

C．焓与温度无关；　　D．压缩因子为零。

2．体系进行一次循环过程[　　]

A．W=0；　　B．|Q|=|W|；　　C．Q=0；　　D．U=0。

3．恒温恒压无非体积功的封闭体系中决定化学反应方向的量是[　　]

A．ΔH；　　B．ΔS；　　C．$\sum \nu_B \mu_B$；　　D．ΔA。

4．恒压升温物质的[　　]

A．熵减小；　　B．热力学概率Ω减小；

C．热容减小；　　D．以上三者都不减小。

5．对的N_2配分函数无影响的是[　　]

A．温度T；　　B．压力P；　　C．体积V；　　D．N_2分子数N。

6．请给出玻尔兹曼分布式的一种表达式_____。

7．根据玻尔兹曼分布，i 能级上分布的粒子数[　　]

A．与能量零点的取法无关；　　B．与温度无关；

C．与 i 能级的能量无关；　　D．与 i 能级的简并度无关。

8．杠杆规则是依据[　　]而得到的。

A．拉乌尔定律；　　B．亨利定律；　　C．相律；　　D．物料恒算。

9．电解时阴极上首先析出[　　]

A．标准电极电势高的金属；　　B．不可逆电极电势高的金属；

C．过电势高的金属；　　D．可逆电极电势高的金属。

10．在很稀的盐水溶液中水的化学势可表达 $\mu(H_2O,l)$=_____.

11．反应温度越高[　　]

A．反应的阈能越小；　　B．活化分子所占的比例越小；

C．反应速率受温度的影响越小；　　D．反应热越小。

12．过渡状态理论认为导致化活化络合物分解为产物的振动自由度有[　　]

A．一个；　　B．二个；　　C．三个；　　D．视活化络合物结构而定的若干个。

参考答案

一、选择和填空

1、 D；　　2、 B；　　3、 C；　　4、 D；　　5、 D；

6、 $N_i = N\dfrac{g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}$；　　7、 A；　　8、 D；　　9、 B；　　10、 $\mu^{\vartheta} = RT\ln x_{H_2O}$；

11、 C；　　12、 A；　　13、 C；　　14、 B；　　15、 A；　　16、 C；

二、计算题

1．解：

$$\begin{array}{ccc} 1molH_2O(l) & \xrightarrow{\quad P_{外}=\dfrac{101325Pa}{2}\quad} & 1molH_2O(g) \\ 100^0C.101325Pa & \Delta H.\Delta S & 100^0C.101325/2Pa \\ & \Delta H_1 \downarrow \Delta S_1 \quad \Delta H_2 \uparrow \Delta S_2 & \\ & 1molH_2O(g).100^oC.101325Pa & \end{array}$$

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = \Delta H_1 = 40.64KJ$$

$$\Delta U = \Delta H - \Delta(PV) = \Delta H - P\Delta V = \Delta H - RT$$

$$= (40.64 - 8.314\times 373.15\times 10^{-3})\text{kJ} = 37.53\text{kJ}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \frac{\Delta H_1}{T} + R\ln 2 = (\frac{40.64\times 10^{-3}}{373.15} + 8.314\ln 2)J.K^{-1} = 114.7J.K^{-1}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = (40.64 - 373.15\times 114.7\times 10^{-3})kJ = -2.15kJ$$

$$W = -P_{外}\Delta V = -\frac{P^{\vartheta}}{2}\times\frac{8.314\times 373.15}{P^{\vartheta}}J = -1551J$$

$$Q = \Delta U - W = (37530 + 1551)J = 39.08kJ$$

2. 解：　　$T_1V_1^{\gamma-1} = T_2V_2^{\gamma-1}$　　$(\gamma-1)\ln\dfrac{V_1}{V_2} = -\ln\dfrac{T_1}{T_2}$

$$(\gamma-1)\ln\frac{5}{6} = -\ln\frac{298.15}{278.15}\qquad \gamma = 1.38$$

$\because$　　$\gamma = \dfrac{C_{P.m}}{C_{V.m}} = \dfrac{C_{V.m}+R}{C_{V.m}} = 1.38$

$\therefore$　　$C_{V.m} = 21.88J.mol^{-1}.K^{-1}$

试题三

一、单选题（每选 1 分，共 20 分）

1、在 PV 图上，卡诺循环所包围的面积代表了

A、 循环过程的$\sum Q$　　B、循环过程的自由能变化$\sum \Delta G$

C、 循环过程的熵变$\sum \Delta S$　　D、循环过程的焓变$\sum \Delta H$　　[　]

2、摩尔理想气体的

A、$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H < 0$　　B、$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T > 0$

C、$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = 0$　　D、$\left(\frac{\partial (PV)}{\partial P}\right)_T = 0$　　[　]

3、实际气体化学反应仅与温度有关的是

A、K_p^{ϑ}　　B、K_x

C、K_f^{ϑ}　　D、K_C　　[　]

4、组分 A 和组分 B 在形成理想溶液的过程中

A、$\Delta S < 0$　　B、$\Delta G > 0$

C、$\Delta H = 0$　　D、$\Delta F = 0$　　[　]

5、$25^{\circ}C$ 反应　$H_2(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2HCl(g)$ 的

A、$\Delta_r H_m^{\vartheta} > \Delta_r U_m^{\vartheta}$　　B、$\Delta_r H_m^{\vartheta} < \Delta_r U_m^{\vartheta}$

C、$\Delta_r H_m^{\vartheta} = \Delta_r U_m^{\vartheta}$　　D、$\Delta_r H_m^{\vartheta} = \Delta_f H_m^{\vartheta}(HCl)$　　[　]

6、恒温、恒压、非体积功为零情况下，自发发生的化学反应

A、$\Delta_r S < 0$　　B、$\Delta_r S > 0$

C、$\Delta_r S = 0$　　D、以上三种皆有可能　　[　]

7、平衡共存的相数最大时，体系的自由度 F 或组分数 C

A、F=0　　B、C=0

C、F>0　　D、C<0　　[　]

8、A 和 B 构成的物系，当 A 的偏摩尔量增大时,B 的偏摩尔量

A、随之增大　　B、随之减小

参考答案

一、单选题

1. A　2. D　3. C　4. C　5. C

6. D　7. A　8. B　9. B　10.C

11. C　12. B　13.C　14.A　15.C

16. C　17. A　18.D　19.B　20.B

二、填空题

1、TK、$P^{\ominus}$下纯理想气体状态。

2、$\Delta U=0$,　$\Delta H=0$,　$\Delta S=5.76\ J\cdot K^{-1}$　　$\Delta G=$ —1.729kJ.mol $^{-1}$

3、孤立体系或绝热过程中体系的熵永不减少。

$$\Delta S \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \quad 或 \quad \Delta S_{A\to B} \geq \sum_{A\to B} \frac{\delta Q}{T}$$

4、$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$

5、$q = \sum_i g_i e^{-\varepsilon_I / kT}$　　$q = q_e \cdot\ q_n \cdot\ q_t \cdot\ q_r \cdot\ q_v$

6、$q_V^0 = \frac{1}{1-e^{h\nu/kT}}$ 或 $q_V^0 = \frac{1}{1-e^{\Theta_V/kT}}$ ，R

7、反应物首先形成活化络合物，再生成产物，反应物和活化络合物间建立快速平衡，活化络合物转化为产物是决速步。

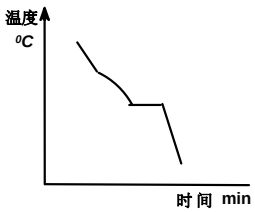
8、零级

9、稳态近似法

10、1 区：液态 ；　2 区：f =1 ；　3 区：固容体单相；4 区：固溶体和不稳定化合物 C；

a点：纯$A_{(s)}$ +纯$C_{(s)}$+液相（组成由d点定）；

b 点物系步冷曲线：



第一章 热力学第一定律及其应用

1. 如果一个体重为70*kg*的人能将40*g*巧克力的燃烧热(628kJ)完全转变为垂直位移所要作的功，那么这点热量能支持他爬多少高度？

解：$W = mgh$

$$h = \frac{W}{mg} = \left(\frac{628\times10^3}{70\times9.8}\right)\text{m} = 915.45\text{m}$$

2. 在291K和p^θ压力下，1 mol $\text{Zn}(\text{s})$溶于足量稀盐酸中，置换出1 mol H_2并放热152kJ。若以Zn和盐酸为体系，求该反应所作的功及体系内能的变化。

解：反应所作的功：

$$W = p\Delta V \approx pV(\text{H}_2) = nRT = (1\times8.314\times291)\text{J} = 2.42\text{kJ}$$

体系内能的变化：

$$\Delta U = Q - W = (-152 - 2.42)\text{kJ} = -154.42\text{kJ}$$

3. 在373.2K和p^θ压力下，使1 mol H_2O（l）气化，已知水在气化时吸热$40.69\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$。求（1）$W_R$，（2）$\Delta_{\text{vap}}U_{\text{m}}^!$，（3）$\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}^!$之值各为多少？

解：（1）1 mol水在气化时所作的功：

$$W_R = p\Delta V_m \approx pV_m(\text{H}_2\text{O}) = RT$$
$$= (8.314\times373.2)\text{J}\cdot\text{mol}^{-1} = 3.10\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

（2）$\Delta_{\text{vap}}U_{\text{m}}^! = Q - W_R = (40.69 - 3.10)\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$= 37.59\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

（3）水在373.2K和$p^!$压力下气化，这是一个等压过程，所以

$$\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}^! = Q = 40.69\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

4.理想气体等温可逆膨胀，体积从V_1胀大到$10V_1$，对外作了41.85kJ的功，体系的起始压力为202.65kPa。（1）求V_1；（2）若气体的量为2mol，试求体系的温度。

解：（1）理想气体等温可逆膨胀

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p\text{d}V = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V}\text{d}V = nRT\ln\frac{V_2}{V_1} = pV_1\ln\frac{V_2}{V_1}$$

$$41.85\times10^{3}\,\mathrm{J}=pV_1\ln\frac{10V_2}{V_1}=202.65\times10^{3}\,\mathrm{Pa}\times V_1\times\ln10$$

解之　$V_1=8.97\times10^{-2}\,\mathrm{m}^3$

（2）体系的温度

$$T=\frac{pV_1}{nR}=\left(\frac{202.65\times10^{3}\times8.97\times10^{-2}}{2\times8.314}\right)\mathrm{K}=1093\mathrm{K}$$

5. 在 $p^{!}$ 及423K下，将1 mol NH_3 等温压缩到体积等于10dm^3，求最少需作功多少？

（1）假定是理想气体。

（2）假定服从于范德华方程式。已知范氏常数 $a=0.417\,\mathrm{Pa}\cdot\mathrm{m}^6\cdot\mathrm{mol}^{-2}$，

$b=3.71\times10^{-5}\,\mathrm{m}^3\cdot\mathrm{mol}^{-1}$。

解：　（1）假定气体是理想气体，始态体积：

$$V_1=\frac{nRT}{p}=\left(\frac{1\times8.314\times423}{1\times10^{5}}\right)\mathrm{m}^3=0.03517\mathrm{m}^3=35.17\mathrm{dm}^3$$

由于等温可逆压缩时作功最少，所以

$$W=\int_{V_1}^{V_2}p\mathrm{d}V=\int_{V_1}^{V_2}\frac{nRT}{V}\mathrm{d}V=nRT\ln\frac{V_2}{V_1}$$

$$=\left(1\times8.314\times423\times\ln\frac{10}{35.17}\right)\mathrm{J}=-4422.78\mathrm{J}=-4.42\mathrm{kJ}$$

（2）假定气体服从于范德华方程

$$\left(p+\frac{a}{V_m^2}\right)\left(V_m-b\right)=RT$$

将上式化为 $V_{\mathrm{m}}^3-\left(\frac{RT}{p}+b\right)V_m^2+\frac{a}{p}V_{\mathrm{m}}-\frac{ab}{p}=0$

将有关数据代入上式：

$$V_{\mathrm{m}}^3-\left(\frac{8.314\times423}{1\times10^{5}}+3.71\times10^{-5}\right)V_{\mathrm{m}}^2+\frac{0.417}{1\times10^{5}}V_{\mathrm{m}}-\frac{0.417\times3.71\times10^{-5}}{1\times10^{5}}=0$$

整理得 $V_{\mathrm{m}}^3-0.035V_{\mathrm{m}}^2+0.42\times10^{-5}V_{\mathrm{m}}-1.55\times10^{-10}=0$

解之 $V_{\mathrm{m}}=0.0349\mathrm{m}^3=34.9\mathrm{dm}^3$

第二章 热力学第二定律

1. 5 mol He（g）从273.15 K 和标准压力 $p^{\ominus}$ 变到298.15 K 和压力$p=10\times p^{\ominus}$，求过程的ΔS（已知$C_{V,\mathrm{m}}=\frac{3}{2}R$）。

解： 设气体为理想气体，则该过程的熵变为

$$\Delta S=nR\ln\frac{p_1}{p_2}+C_p\ln\frac{T_2}{T_1}\qquad \text{其中 } C_p=n\left(C_{V,m}+R\right)$$

代入数据得： $\Delta S=-86.67\mathrm{J\cdot K^{-1}}$

2. 0.10 kg 283.2 K 的水与 0.20 kg 313.2 K 的水混合，求 ΔS。设水的平均比热为 4.184 $\mathrm{kJ\cdot K^{-1}\cdot kg^{-1}}$。

解： 设混合后水的温度为 T，则$C_p\left(T-T_1\right)=-C'_p\left(T-T_2\right)$

代入数据求得 T=303.2K

水的熵变为：

$$\Delta S_1=\int_{T_1}^{T_2}\frac{C_p}{T}dT=0.01\mathrm{kg}\times\left(4.184\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot kg^{-1}}\right)\times\ln\frac{303.2}{283.2}$$

$$\Delta S_2=0.02\mathrm{kg}\times\left(4.184\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot kg^{-1}}\right)\times\ln\frac{303.2}{313.2}$$

$$\Delta S=\Delta S_1+\Delta S_2=1.40\mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

3. 实验室中某一大恒温槽（例如是油浴）的温度为400 K，室温为300 K。因恒温槽绝热不良而有4000 J 的热传给空气，用计算说明这一过程是否为可逆？

解： $\Delta S_{\text{体系}}=\frac{Q}{T_{\text{体}}}=\frac{-4000\mathrm{J}}{400\mathrm{K}}=-10\mathrm{J\cdot K^{-1}}$

$$\Delta S_{\text{环境}}=-\frac{Q}{T_{\text{环}}}=\frac{4000\mathrm{J}}{300\mathrm{K}}=13.33\mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

$$\Delta S_{\text{隔离}}=\Delta S_{\text{体系}}+\Delta S_{\text{环境}}=3.33\mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

系统与环境的总熵变大于零，是自发的不可逆过程。

4. 在298.15 K 的等温情况下，两个瓶子中间有旋塞连通，开始时，一瓶放0.2 mol O_2，压力为0.2×101.325 kPa，另一瓶放0.8 mol N_2，压力为0.8×101.325 kPa，打开旋塞后，两气体互相混合。计算

（1） 终了时瓶中的压力；

（2） 混合过程中的Q、W、ΔU、ΔS、ΔG；

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

（3） 如设等温下可逆地使气体回到原状，计算过程中的Q和W。

解：（1）混合前 O_2,N_2的体积 V 是相等的，最后是 1mol 气体占有全部容器

$$V_{O_2}=\frac{n_{O_2}RT}{p_{O_2}}=0.02447\mathrm{m}^3$$

$$V_{N_2}=\frac{n_{N_2}RT}{p_{N_2}}=0.02447\mathrm{m}^3$$

$$p_{终}=\frac{n_{总}RT}{p_{总}}=50663\mathrm{Pa}$$

（2）混合后， $p_{O_2}=0.1\mathrm{atm}, p_{N_2}=0.4\mathrm{atm}.$

$$\Delta U=0$$

$$\Delta S_{O_2}=0.2R\ln\frac{p'}{p_2'}=0.2R\ln 2,\Delta S_{N_2}=0.8R\ln\frac{p''_1}{p''_2}=0.8R\ln 2$$

$$\Delta S_{总}=R\ln 2=5.76\mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

$$\Delta G=\int Vdp=nRT\ln\frac{p_2}{p_1}=-RT\ln 2=-1719\mathrm{J}$$

（3） $\Delta U'=0,\quad Q_r=W_r=T\cdot\Delta S'$

$$Q_r=W_r=(-576)\times 298.15=-1719\mathrm{J}$$

5. l mol $CH_3C_6H_5$ 在其沸点383.15 K 时蒸发为气，求该过程的$\Delta_{vap}H_m^!$、Q、W、$\Delta_{vap}U_m^!$、$\Delta_{vap}G_m^!$、和$\Delta_{vap}F_m^!$。 已知该温度下 $CH_3C_6H_5$ 的气化热为362 kJ· kg^{-1}。

解：$CH_3C_6H_5$ 的摩尔质量M＝92.14 g · mol^{-1}，并将 $CH_3C_6H_5$ 视作理想气体，则

$$Q_p=\Delta H_m=0.09214\times 362=33.35\mathrm{kJ}$$

$$\Delta_{vap}H_m^!=Q_p/n=Q_{p,m}=33.35\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

$$W=p\cdot\left(V_g-V_l\right)=nRT=3186\mathrm{J}=3.186\mathrm{kJ}$$

$$\Delta_{vap}U_m^!=Q-W=33.35-3.186=30.16\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

$$\Delta_{vap}G_m^!=0(\text{因是恒温下的相变过程})$$

$$\Delta_{vap}F_m^!=-\frac{W}{n}=-3.186\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

6. （1）在298.2 K 时，将l mol O_2 从101.325 kPa 等温可逆压缩到6×101.325 kPa，求Q、W、ΔU_m、ΔH_m、ΔF_m、ΔG_m、ΔS_m和ΔS_{iso}。

（2）若自始至终用到 6×101.325 kPa 的外压等温压缩到终态，求上述各热力学量的

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

第四章 溶液——多组份体系热力学在溶液中的应用

1. 在 298.15K 时，9.47%（质量）的硫酸溶液，其密度为$1.0603\times10^3\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}$。在该温度下纯水的密度为 $997.1\times10^3\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}$。求（1）质量摩尔浓度（$m$）；（2）物质的量浓度（$c$）；（3）$H_2SO_4$ 的物质的量分数（x）。

解：（1） 已知硫酸溶液的质量分数w（H_2SO_4）=9.47%，则

$$m_B=\frac{n_B}{W_A}=\frac{9.47\%\times0.1\mathrm{kg}}{0.09808\mathrm{kg\cdot mol^{-1}}\times(100-9.47)\times10^{-3}\mathrm{kg}}=1.067\mathrm{kg\cdot mol^{-1}}$$

（2）物质的量浓度 $c=\frac{n_B}{V}=1.024\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$

（3） H_2SO_4 的物质的量分数 $x=\frac{n_{H_2SO_4}}{n_{H_2SO_4}+n_{H_2O}}=0.01886$

3. 在301.2 K 和 $p^{!}$ 压力下，使干燥空气0.025 $\mathrm{dm^3}$ 通人水中，然后在水面上收集。若忽略空气在水中的溶解，已知301.2 K 时，p_{H20}=3733Pa,求：

（1）着使收集的气体体积仍为0.025 $\mathrm{dm^3}$ ，问其压力为若干？

（2）若压力为 $p^{!}$ ，问气体的体积为若干？

解：（1）因温度和体积都不改变，所以

$$p=p^{!}+p_{H_2O}=101325\mathrm{Pa}+3733\mathrm{Pa}=105058\mathrm{Pa}$$

（2）$V_1=\frac{pV}{p^{!}}=\left(\frac{103.733\times0.025}{100}\right)\mathrm{dm^3}=0.0259\mathrm{dm^3}$

4. 在413.15 K 时，纯C_6H_5sCl和纯C_6H_5Br 的蒸气压分别为125.238 kPa和66.104 kPa。假定两液体组成理想溶液。 若有一混合液，在413.15 K、101.325 kPa下沸腾，试求该溶液的组成，以及在此情况下，液面上蒸气的组成。

解：以 A 代表C_6H_5Cl，B代表C_6H_5Br，x代表液相组成，y代表气相组成。

$$p=p_A+p_B=p_A^*x_A+p_B^*(1-x_A)$$

液相组成 $x_A=\frac{p-p_B}{p_A^*-p_B^*}=0.5956$， $x_B=1-x_A=0.4044$

气相组成 对C_6H_5Cl $y_A=\frac{p_A^*x_A}{p}=0.7362$； 对$C_6H_5Br$ $y_B=1-y_A=0.2638$

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

5. 液体A与液体B形成理想溶液。在343.15 K 时，l mol A和 2 mol B所成溶液的蒸气压为50.663 kPa，若在溶液中再加入3 mol A，则溶液的蒸气压增加到70.928 kPa，试求：

（1）p_A^* 和 p_B^*；

（2）对第一种溶液，气相中 A、B 的摩尔分数各为若干？

解：（1） $p = p_A^* x_A + p_B^* x_B$

$$\frac{1}{3}p_A^* + \frac{2}{3}p_B^* = 50.663\text{kPa}, \qquad \frac{4}{6}p_A^* + \frac{2}{6}p_B^* = 70.928\text{kPa}$$

由以上两式可解出 $p_A^* = 91.19\text{kPa}$, $p_B^* = 30.40\text{kPa}$

（2）气相组成 $y_A = \frac{p_A}{p} = \frac{p_A^* x_A}{p} = 0.6$

$$y_B = 1 - y_A = 0.4$$

6. 苯和甲苯在293.15 K 时蒸气压分别为 9.958 和 2.973 kPa，今以等质量的苯和甲苯在293.15 K 时相混合，试求（1）苯和甲苯的分压力；（2）液面上蒸气的总压力（设溶液为理想溶液）。

解：（1）以 A 代表苯，B代表甲苯。 M_A＝78.1，M_B＝92.1

$$x_{苯} = \frac{W/M_{苯}}{W/M_{苯} + W/M_{甲苯}} = 0.541$$

$$x_{甲苯} = 1 - x_{苯} = 1 - 0.541 = 0.459$$

$$p_{苯} = p_{苯}^* x_{苯} = 5.387\text{kPa}, \quad p_{甲苯} = p_{甲苯}^* x_{甲苯} = 1.365\text{kPa}$$

（2）液面上蒸气的总压力 $p = p_{甲苯} + p_{苯} = 6.752\text{kPa}$

7. 在293.15 K 时，当O_2、N_2、Ar 的压力分别为101.325 kPa时，每l.0 kg 水中分别能溶解 O_2 3.11×10^{-2} dm^3，N_2 1.57 ×1O^{-2} dm^3，Ar 3.36×1O^{-2} dm^3。今在 293.15 K、101.325 kPa 压力下，使空气与水充分振摇，使之饱和。然后将水煮沸，收集被赶出的气体，使之干燥。 求所得干燥气中各气体的摩尔分数。 假定空气组成的摩尔百分数为：N_2 78.0 %，0_2 21.O%，Ar O.94%，其他组成如CO_2 等忽略不计。

解：各气体的质量摩尔浓度，即 1000g 水中溶解的摩尔数，在 1000g 水中各气体溶解的体积数为：

O_2： $3.11\times10^{-2}\,\text{dm}^3 = 3.11\times10^{-5}\,\text{m}^3$

N_2： $1.57\times10^{-2}\,\text{dm}^3 = 1.57\times10^{-5}\,\text{m}^3$

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

电子版赠送资料（发邮箱）

1、石油大学物化实验

2、天大物化习题答案、南大物化课后思考题及习题答案

3、中国石油大学(华东)物理化学实验课后思考题答案

4、中国石油大学(华东)物理化学上课 PPT

5、中国石油大学(华东)物理化学上课典型例题 ppt

请注意，复习考试主要以真题和学长总结的重点知识讲解内容为主。电子版仅仅作为辅助作用。