

考研新版
全国881所研招院校

硕士研究生入学招生考试 考研专业课精品资料

2026 年重庆大学
《625 化学综合》考研精品资料

策划：考研辅导资料编写组

真题汇编 明确考点
考研笔记 梳理重点
核心题库 强化训练
模拟试题 查漏补缺

高分学长学姐推荐



版权声明

编写组依法对本书享有专有著作权，同时我们尊重知识产权，对本电子书部分内容参考和引用的市面上已出版或发行图书及来自互联网等资料的文字、图片、表格数据等资料，均要求注明作者和来源。但由于各种原因，如资料引用时未能联系上作者或者无法确认内容来源等，因而有部分未注明作者或来源，在此对原作者或权利人表示感谢。若使用过程中对本书有任何异议请直接联系我们，我们会在第一时间与您沟通处理。

因编撰此电子书属于首次，加之作者水平和时间所限，书中错漏之处在所难免，恳切希望广大考生读者批评指正。

目录

封面	1
目录	3
2026 年重庆大学 625 化学综合考研核心笔记.....	5
《物理化学》考研核心笔记	5
第 1 章 气体	5
考研提纲及考试要求	5
考研核心笔记	5
第 2 章 热力学第一定律	21
考研提纲及考试要求	21
考研核心笔记	21
第 3 章 热力学第二定律	42
考研提纲及考试要求	42
考研核心笔记	42
第 4 章 溶液—多组分体系热力学在溶液中的应用.....	58
考研提纲及考试要求	58
考研核心笔记	58
第 5 章 相平衡	74
考研提纲及考试要求	74
考研核心笔记	74
第 6 章 化学平衡	87
考研提纲及考试要求	87
考研核心笔记	88
第 7 章 统计热力学基础	97
考研提纲及考试要求	97
考研核心笔记	97
第 8 章 电解质溶液	113
考研提纲及考试要求	113
考研核心笔记	113
第 9 章 可逆电池电动势及其应用	122
考研提纲及考试要求	122
考研核心笔记	122
第 10 章 电解与极化作用	131
考研提纲及考试要求	131
考研核心笔记	131
第 11 章 化学动力学基础（一）	141
考研提纲及考试要求	141
考研核心笔记	141
第 12 章 化学动力学基础（二）	161
考研提纲及考试要求	161
考研核心笔记	161
第 13 章 表面物理化学	166
考研提纲及考试要求	166
考研核心笔记	166
第 14 章 胶体分散系统和大分子溶液	173
考研提纲及考试要求	173

考研核心笔记	173
2026 年重庆大学 625 化学综合考研辅导课件.....	177
《物理化学》考研辅导课件	177
2026 年重庆大学 625 化学综合考研复习提纲.....	402
《物理化学》考研复习提纲	402
2026 年重庆大学 625 化学综合考研核心题库.....	406
《物理化学》考研核心题库之推导及证明题精编.....	406
《物理化学》考研核心题库之简答题精编	441
《物理化学》考研核心题库之计算题精编	469
2026 年重庆大学 625 化学综合考研题库[仿真+强化+冲刺]	520
重庆大学 625 化学综合之物理化学考研仿真五套模拟题.....	520
2026 年物理化学五套仿真模拟题及详细答案解析（一）	520
2026 年物理化学五套仿真模拟题及详细答案解析（二）	525
2026 年物理化学五套仿真模拟题及详细答案解析（三）	531
2026 年物理化学五套仿真模拟题及详细答案解析（四）	537
2026 年物理化学五套仿真模拟题及详细答案解析（五）	542
重庆大学 625 化学综合之物理化学考研强化五套模拟题.....	549
2026 年物理化学五套强化模拟题及详细答案解析（一）	549
2026 年物理化学五套强化模拟题及详细答案解析（二）	553
2026 年物理化学五套强化模拟题及详细答案解析（三）	559
2026 年物理化学五套强化模拟题及详细答案解析（四）	564
2026 年物理化学五套强化模拟题及详细答案解析（五）	569
重庆大学 625 化学综合之物理化学考研冲刺五套模拟题.....	576
2026 年物理化学五套冲刺模拟题及详细答案解析（一）	576
2026 年物理化学五套冲刺模拟题及详细答案解析（二）	581
2026 年物理化学五套冲刺模拟题及详细答案解析（三）	586
2026 年物理化学五套冲刺模拟题及详细答案解析（四）	592
2026 年物理化学五套冲刺模拟题及详细答案解析（五）	597

2026 年重庆大学 625 化学综合考研核心笔记

《物理化学》考研核心笔记

第 1 章 气体

考研提纲及考试要求

考点：气体分子动理论

考点：压力和温度的统计概念

考点：气体分子运动公式对几个经验定律的说明

考点：分子平均平动能与温度的关系

考点：分子的平均自由程

考研核心笔记

【核心笔记】气体分子动理论

1. 理想气体的状态方程

$$pV = nRT$$

p 是压力，单位为 Pa；

V 是体积，单位为 m^3 ；

n 是物质的量，单位为 mol；

R 是摩尔气体常数，等于 $8.3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ；

T 是热力学温度，单位为 K。

$$T = (t / ^\circ\text{C} + 273.15) \text{K}$$

2. 气体分子动理论的基本公式

气体分子的微观模型

- (1) 气体是大量分子的集合体
- (2) 气体分子不停地运动，呈均匀分布状态
- (3) 气体分子的碰撞是完全弹性的

设在体积为 V 的容器内，分子总数为 N ，单位体积内的分子数为 n ($n = N/V$)，每个分子的质量为 m 。

令：在单位体积中各群的分子数分别是 $n_1, n_2, \dots$ 等。

则

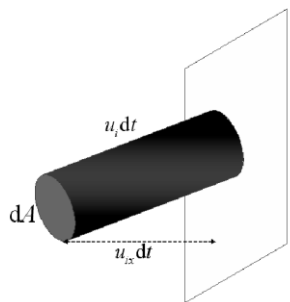
$$n_1 + n_2 + \dots + n_i = \sum_i n_i = n$$

设其中第 i 群分子的速度为 u_i ，它在 x, y, z 轴方向上的分速度为 $u_{i,x}, u_{i,y}, u_{i,z}$ ，

则

$$u_i^2 = u_{i,x}^2 + u_{i,y}^2 + u_{i,z}^2$$

在单位时间内，在 dA 面上碰撞的分速度为 $u_{i,x}$ 的分子数，如下图所示



在 dt 时间内, 第 i 群分子碰到 dA 面上的垂直总动量为:

$$(n_i \cdot u_{i,x} dt dA) m u_{i,x}$$

在 dt 时间内, 碰到 dA 面上的垂直总动量为对各群求和:

$$M_1 = m \sum_{i=1}^g n_i \cdot u_{i,x}^2 dt dA$$

新组成的 g' 群分子在 dt 时间内, 碰到 dA 面上的垂直总动量为:

$$M_2 = -m \sum_{i=g+1}^{g+g'} n_i \cdot u_{i,x}^2 dt dA$$

在垂直于 dA 面方向上的动量的总变化量为:

$$M = M_1 - M_2 = m \sum_{i=1}^{g+g'} n_i \cdot u_{i,x}^2 dt dA = m \sum_i n_i \cdot u_{i,x}^2 dt dA$$

根据压力的定义:

$$\text{压力} = \frac{\text{力}}{\text{面积}} = \frac{\text{质量} \cdot \text{加速度}}{\text{面积}} = \frac{\text{质量} \cdot \text{速度}}{\text{面积} \cdot \text{时间}} = \frac{\text{动量}}{\text{面积} \cdot \text{时间}}$$

因此

$$p_x = \frac{m \sum_i n_i \cdot u_{i,x}^2 dt dA}{dt dA} = m \sum_i n_i \cdot u_{i,x}^2$$

令: $\overline{u_x^2}$ 代表各分子在 x 方向上分速度平方的平均值:

$$\overline{u_x^2} = \frac{\sum_i n_i \cdot u_{i,x}^2}{\sum_i n_i} = \frac{\sum_i n_i \cdot u_{i,x}^2}{n}$$

或

$$\sum_i n_i \cdot u_{i,x}^2 = n \overline{u_x^2}$$

得:

$$p_x = m n \overline{u_x^2}$$

同理

$$p_y = mn\overline{u_y^2}$$

$$p_z = mn\overline{u_z^2}$$

各个方向的压力应该相同，所以有

$$p_x = p_y = p_z = p$$

从而可得：

$$\overline{u_x^2} = \overline{u_y^2} = \overline{u_z^2}$$

对于所有分子而言，显然应该有：

$$\sum_i n_i u_i^2 = \sum_i n_i u_{i,x}^2 + \sum_i n_i u_{i,y}^2 + \sum_i n_i u_{i,z}^2$$

上式两边同除以 n ，得：

$$\frac{\sum_i n_i u_i^2}{n} = \frac{\sum_i n_i u_{i,x}^2}{n} + \frac{\sum_i n_i u_{i,y}^2}{n} + \frac{\sum_i n_i u_{i,z}^2}{n} = \overline{u_x^2} + \overline{u_y^2} + \overline{u_z^2}$$

令根均方速率 u 为：

$$\sqrt{\frac{\sum_i n_i u_i^2}{n}} = u$$

则有：

$$u^2 = \overline{u_x^2} + \overline{u_y^2} + \overline{u_z^2} = 3\overline{u_x^2}$$

$$p = \frac{1}{3} mn u^2$$

等式两边同乘以 V ，得：

$$pV = \frac{1}{3} mNu^2$$

2. 压力和温度的统计概念

单个分子在单位时间、单位体积上所引起的动量变化是起伏不定的。但由于气体是大量分子的集合，尽管个别分子的动量变化起伏不定，而平均压力却是一个定值，并且是一个宏观可测的物理量。

对于一定量的气体，当温度和体积一定时，压力具有稳定的数值。

压力 p 是大量分子集合所产生的总效应，是统计平均的结果。

aa' 、 bb' 是两个半透膜， aa' 只允许 A 分子出入。 bb' 只允许 B 分子出入。

在中间交换能量，直至双方分子的平均平动能相等。

分子的平均平动能是温度的函数： $\frac{1}{2}mu^2 = f(T)$

若两种气体的温度相同，则两种气体的平均平动能也相同，所以可以用温度计来测量温度。温度也具有统计平均的概念。

3. 气体分子运动公式对几个经验定律的说明

(1) Boyle-Marriote 定律

$$pV = \frac{1}{2}mu^2 \cdot N \cdot \frac{2}{3}$$

定温下, 有

$$pV = C$$

这就是 Boyle-Marriote 定律。式中 C 为常数。即: 定温下, 一定量的气体的体积与压力成反比。

(2) Charles-Gay-Lussac 定律

已知:

$$\overline{E_t} = \frac{1}{2}mu^2 = f(T)$$

设温度在 0℃ 和 t 时的平均平动能之间的关系为

$$\overline{E_{t,t}} = \overline{E_{t,0}}(1 + \alpha t)$$

根据气体分子动理论

$$V_t = \frac{1}{3p} Nmu_x^2 = \frac{2}{3p} N\overline{E_{t,t}}$$

$$V_0 = \frac{1}{3p} Nmu_0^2 = \frac{2}{3p} N\overline{E_{t,0}}$$

因为 $\overline{E_{t,t}} = \overline{E_{t,0}}(1 + \alpha t)$

所以 $V_t = V_0(1 + \alpha t)$

令: $T = t + \frac{1}{\alpha}$

则 $V_t = V_0\alpha T = C'T$

式中 C' 为常数, α 是体膨胀系数

对定量的气体, 在定压下, 体积与 T 成正比, 这就是 Charles 定律, 也叫做 Charles-Gay-Lussac 定律。

(3) Avogadro 定律

任意两种气体当温度相同时, 具有相等的平均平动能

$$\frac{1}{2}m_1u_1^2 = \frac{1}{2}m_2u_2^2$$

从分子运动公式

$$p_1V_1 = \frac{1}{3}N_1m_1u_1^2 = \frac{2}{3}N_1\left(\frac{1}{2}m_1u_1^2\right)$$

$$p_2V_2 = \frac{1}{3}N_2m_2u_2^2 = \frac{2}{3}N_2\left(\frac{1}{2}m_2u_2^2\right)$$

在同温、同压下, 相同体积的气体, 应含有相同的分子数, $N_1 = N_2$ 。这就是 Avogadro 定律。

(4) 理想气体的状态方程

气体的体积是温度、压力和分子数的函数。

2026 年重庆大学 625 化学综合考研辅导课件

《物理化学》考研辅导课件

绪 论

物理化学

§ 0.1 物理化学的建立与发展

§ 0.2 物理化学的目的与内容

§ 0.3 物理化学的研究方法

§ 0.4 物理化学课程的学习方法

§ 0.1 物理化学的建立与发展

18世纪开始萌芽:

从燃素说到能量守恒与转化定律。

俄国科学家罗蒙诺索夫(1711—1765)最早使用“物理化学”这一术语。



М В ЛОМОНОСОВ

§ 0.1 物理化学的建立与发展

1887年德国科学家W.Ostwald和荷兰科学家J.H. van't Hoff 合办的《物理化学杂志》(德文)创刊。

W. Ostwald
(1853—1932)J. H. van't Hoff
(1852—1911)

§ 0.1 物理化学的建立与发展

20世纪前期迅速发展

新测试手段和新数据处理方法不断涌现。

形成了许多新的分支领域,如:



§ 0.1 物理化学的建立与发展

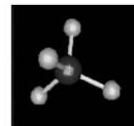
20世纪中叶后发展趋势和特点:

- (1) 从宏观到微观
- (2) 从体相到表相
- (3) 从静态到动态
- (4) 从定性到定量
- (5) 从单一学科到边缘学科
- (6) 从平衡态的研究到非平衡态的研究

§ 0.1 物理化学的建立与发展

(1) 从宏观到微观

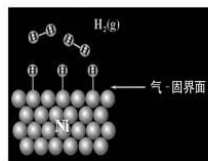
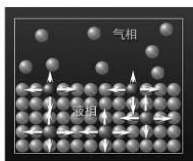
只有深入到微观,研究分子、原子层次的运动规律,才能掌握化学变化的本质和结构与物性的关系。

宏观
(看得见的物体)介观
(纳米材料)微观
(原子、分子)

§ 0.1 物理化学的建立与发展

(2) 从体相到表相

在多相系统中,化学反应总是在表相上进行。随着测试手段的进步,了解表相反应的实际过程,推动表面化学和多相催化的发展。



§ 0.1 物理化学的建立与发展

(3) 从静态到动态

热力学研究方法是从静态利用热力学函数判断变化的方向和限度,但无法给出变化的细节。

激光技术和分子束技术的出现,可以真正地研究化学反应的动态问题。

分子反应动力学已成为非常活跃的学科。

§ 0.1 物理化学的建立与发展

(4) 从定性到定量

随着计算机技术的飞速发展,大大缩短了数据处理的时间,并可进行自动记录和人工拟合。

使许多以前只能做定性研究的课题现在可进行定量监测,做原位反应,如:

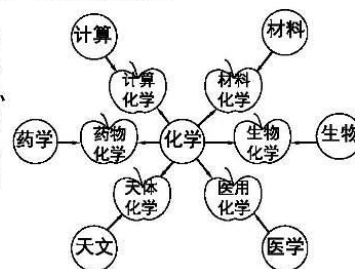
IR FT-IR ESR NMR ESCA

利用计算机还可以进行模拟放大和分子设计。

§ 0.1 物理化学的建立与发展

(5) 从单一学科到边缘学科

化学学科内部及与其他学科相互渗透、相结合,形成了许多极具生命力的边缘学科,如:



§ 0.1 物理化学的建立与发展

(6) 从平衡态的研究到非平衡态的研究

平衡态热力学只研究平衡态和可逆过程的系统,主要研究封闭系统或孤立系统。

对处于非平衡态的敞开系统的研究更具有实际意义。自1960年以来,逐渐形成了非平衡态热力学这个学科分支。

Prigogine对非平衡态热力学有突出贡献,这个学科分支成为当前理论化学的研究前沿之一。

§ 0.2 物理化学的目的和内容

什么是物理化学?

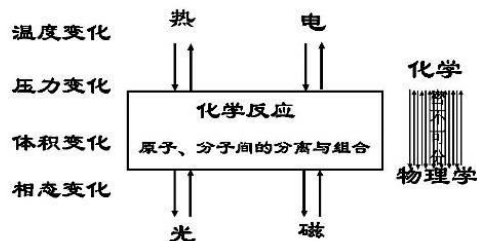
研究所有物质系统的化学行为的原理、规律和方法的学科。

涵盖从宏观到微观与性质的关系、规律、化学过程机理及其控制的研究。

物理化学是化学以及在分子层次上研究物质变化的其他学科领域的理论基础。

§ 0.2 物理化学的目的和内容

什么是物理化学?



§ 0.2 物理化学的目的和内容

物理现象 化学现象



§ 0.2 物理化学的目的和内容

物理化学主要研究

(1) 化学变化的方向和限度问题

各种因素如温度、压力和浓度等对化学变化的影响等。这类问题属于化学热力学的范畴。

(2) 化学反应的速率和机理问题

外界条件如温度、压力、浓度和催化剂等对反应速率的影响。这属于化学动力学的范畴。

(3) 物质结构与性能之间的关系

研究这类问题有结构化学和量子化学两个分支

§ 0.3 物理化学的研究方法

采用归纳法和演绎法这一对逻辑方法。

按照“实践—认识—再实践—再认识”的形式,往复循环以至无穷。

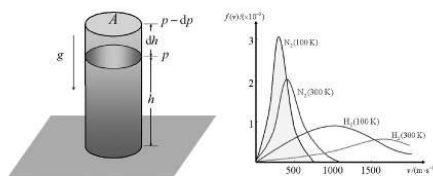
常用的研究方法有:

实验的方法、归纳和演绎的方法、模型化方法、理想化方法、假设的方法、数学的统计处理方法等等。

§ 0.4 物理化学课程的学习方法

- (1) 扩大知识面, 打好专业基础
 (2) 提高自学能力, 培养独立工作能力
 1. 抓住每章重点;
 2. 掌握主要公式的物理意义和使用条件;
 3. 课前自学, 认真做笔记, 及时复习;
 4. 注意章节之间的联系, 做到融会贯通;
 5. 重视做习题, 培养独立思考的能力, 检查自己对课程内容的掌握程度。

第一章 气体



第一章 气体

- § 1.1 气体分子动理论
 § 1.2 摩尔气体常数 (R)
 § 1.3 理想气体的状态图
 § 1.4 分子运动的速率分布
 § 1.5 分子平动能的分布
 § 1.6 气体分子在重力场中的分布
 § 1.7 分子的碰撞频率与平均自由程
 § 1.8 实际气体
 § 1.9 气液间的转变
 § 1.10 压缩因子图
 * § 1.11 分子间的相互作用力

§ 1.1 气体分子动理论

气体分子动理论的基本公式

压力和温度的统计概念

气体分子运动公式对几个经验定律的说明

分子平均平动能与温度的关系

§ 1.1 气体分子动理论

理想气体的状态方程

$$pV = nRT$$

p 是压力, 单位为 Pa

V 是体积, 单位为 m^3

n 是物质的量, 单位为 mol

R 是摩尔气体常数, 等于 $8.3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

T 是热力学温度, 单位为 K

$$T = (t / ^\circ\text{C} + 273.15) \text{ K}$$

气体分子动理论的基本公式

气体分子的微观模型

- (1) 气体是大量分子的集合体
- (2) 气体分子不停地运动, 呈均匀分布状态
- (3) 气体分子的碰撞是完全弹性的

设在体积为 V 的容器内, 分子总数为 N , 单位体积内的分子数为 n ($n = N/V$), 每个分子的质量为 m 。

令: 在单位体积中各群的分子数分别是 $n_1, n_2, \dots$ 等。则

$$n_1 + n_2 + \dots + n_i = \sum_i n_i = n$$

气体分子动理论的基本公式

设其中第 i 群分子的速度为 u_i , 它在 x, y, z 轴方向上的分速度为 $u_{i,x}, u_{i,y}, u_{i,z}$, 则

$$u_i^2 = u_{i,x}^2 + u_{i,y}^2 + u_{i,z}^2$$

在单位时间内, 在 dA 面上碰撞的分速度为 $u_{i,x}$ 的分子数, 如图 1.1 所示

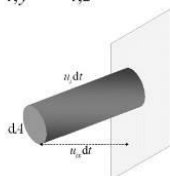
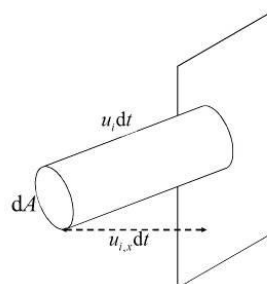


图 1.1

气体分子动理论的基本公式



气体分子动理论的基本公式

在 dt 时间内, 第 i 群分子碰到 dA 面上的垂直总动量为:

$$(n_i \cdot u_{i,x} dt dA) m u_{i,x}$$

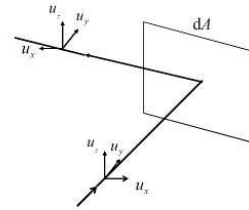
在 dt 时间内, 碰到 dA 面上的垂直总动量为对各群求和:

$$M_1 = m \sum_{i=1}^g n_i \cdot u_{i,x}^2 dt dA$$

新组成的 g' 群分子在 dt 时间内, 碰到 dA 面上的垂直总动量为:

$$M_2 = -m \sum_{i=g+1}^{g+g'} n_i \cdot u_{i,x}^2 dt dA$$

气体分子动理论的基本公式



气体分子动理论的基本公式

在垂直于 dA 面向上的动量的总变化量为:

$$M = M_1 - M_2 = m \sum_{i=1}^{g+g'} n_i \cdot u_{i,x}^2 dt dA = m \sum_i n_i \cdot u_{i,x}^2 dt dA$$

根据压力的定义:

$$\text{压力} = \frac{\text{力}}{\text{面积}} = \frac{\text{质量} \cdot \text{加速度}}{\text{面积}} = \frac{\text{质量} \cdot \text{速度}}{\text{面积} \cdot \text{时间}} = \frac{\text{动量}}{\text{面积} \cdot \text{时间}}$$

因此

$$p_x = \frac{m \sum_i n_i \cdot u_{i,x}^2 dt dA}{dt dA} = m \sum_i n_i \cdot u_{i,x}^2$$

气体分子动理论的基本公式

令: $\overline{u_x^2}$ 代表各分子在 x 方向上分速度平方的平均值:

$$\overline{u_x^2} = \frac{\sum_i n_i \cdot u_{i,x}^2}{\sum_i n_i} = \frac{\sum_i n_i \cdot u_{i,x}^2}{n}$$

$$\text{或} \quad \sum_i n_i \cdot u_{i,x}^2 = n \overline{u_x^2}$$

$$\text{得:} \quad p_x = m n \overline{u_x^2}$$

$$\text{同理} \quad p_y = m n \overline{u_y^2}$$

$$p_z = m n \overline{u_z^2}$$

气体分子动理论的基本公式

各个方向的压力应该相同, 所以有

$$p_x = p_y = p_z = p$$

$$\text{从而可得:} \quad \overline{u_x^2} = \overline{u_y^2} = \overline{u_z^2}$$

对于所有分子而言, 显然应该有:

$$\sum_i n_i u_i^2 = \sum_i n_i u_{i,x}^2 + \sum_i n_i u_{i,y}^2 + \sum_i n_i u_{i,z}^2$$

上式两边同除以 n , 得:

$$\frac{\sum_i n_i u_i^2}{n} = \frac{\sum_i n_i u_{i,x}^2}{n} + \frac{\sum_i n_i u_{i,y}^2}{n} + \frac{\sum_i n_i u_{i,z}^2}{n} = \overline{u_x^2} + \overline{u_y^2} + \overline{u_z^2}$$

气体分子动理论的基本公式

令根均方速率 u 为:

$$\sqrt{\frac{\sum_i n_i u_i^2}{n}} = u$$

$$\text{则有:} \quad u^2 = \overline{u_x^2} + \overline{u_y^2} + \overline{u_z^2} = 3 \overline{u_x^2}$$

$$p = \frac{1}{3} m n u^2$$

等式两边同乘以 V , 得:

$$pV = \frac{1}{3} m N u^2$$

压力和温度的统计概念

单个分子在单位时间、单位体积上所引起的动量变化是起伏不定的。但由于气体是大量分子的集合, 尽管个别分子的动量变化起伏不定, 而平均压力却是一个定值, 并且是一个宏观可测的物理量。

对于一定量的气体, 当温度和体积一定时, 压力具有稳定的数值。

压力 p 是大量分子集合所产生的总效应, 是统计平均的结果。

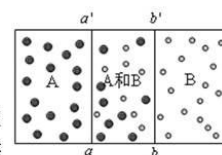
压力和温度的统计概念

aa' , bb' 是两个半透膜

aa' 只允许 A 分子出入

bb' 只允许 B 分子出入

在中间交换能量, 直至双方分子的平均动能相等



分子的平均动能是温度的函数: $\frac{1}{2} m u^2 = f(T)$

若两种气体的温度相同, 则两种气体的平均动能也相同, 所以可以用温度计来测量温度。

温度也具有统计平均的概念。

2026 年重庆大学 625 化学综合考研复习提纲

《物理化学》考研复习提纲

《物理化学》复习提纲

第 1 章 气体

复习内容：气体分子动理论
复习内容：压力和温度的统计概念
复习内容：气体分子运动公式对几个经验定律的说明
复习内容：分子平均平动能与温度的关系
复习内容：分子的平均自由程

第 2 章 热力学第一定律

复习内容：热力学的方法和局限性
复习内容：热力学平衡态
复习内容：系统的性质
复习内容：热功当量
复习内容：体积功
复习内容：热机效率

第 3 章 热力学第二定律

复习内容：克劳修斯不等式
复习内容：熵增加原理
复习内容：总熵变及应用
复习内容：等温过程的熵变
复习内容：化学过程的熵变

第 4 章 溶液—多组分体系热力学在溶液中的应用

复习内容：溶液
复习内容：液体的饱和蒸气压
复习内容：纯液体的蒸发热
复习内容：纯液体的正常沸点
复习内容：理想混合物

第 5 章 相平衡

复习内容：相图 (phase diagram)

复习内容：相变焓与温度的关系

复习内容：液体的饱和蒸汽压

复习内容：理想完全互溶双液系

复习内容：简单的低共熔混合物

第 6 章 化学平衡

复习内容：化学反应的平衡条件

复习内容：反应的 Gibbs 自有能和反应进度的关系

复习内容：化学反应的方向与限度

复习内容：为什么化学反应通常不能进行到底

复习内容：化学反应的亲势

复习内容：标准摩尔反应吉布斯自由能的变化值

复习内容：用化学反应等温式判断反应方向

第 7 章 统计热力学基础

复习内容：统计体系的分类

复习内容：统计热力学的基本假定

复习内容：不同统计中的微观状态数

复习内容：玻色—爱因斯坦统计与费米—狄拉克统计

复习内容：三种统计的比较

复习内容：双原子分子的全配分函数

第 8 章 电解质溶液

复习内容：原电池和解池

复习内容：法拉第定律 (电解定律)

复习内容：离子的电迁移现象

复习内容：离子的电迁移速率和迁移数

复习内容：电导电导率摩尔电导率

第 9 章 可逆电池电动势及其应用

复习内容：原电池
复习内容：电极与电极反应
复习内容：电池的书写方法
复习内容：可逆电池与不可逆电池
复习内容：可逆电极

第 10 章 电解与极化作用

复习内容：理论分解电压
复习内容：分解电压的测定
复习内容：氢气在几种电极上的超电势
复习内容：Tafel 公式
复习内容：金属的析出与氢超电势

第 11 章 化学动力学基础（一）

复习内容：化学动力学的任务
复习内容：化学动力学的目的
复习内容：反应速率的表示
复习内容：反应速率的测定
复习内容：一级反应

第 12 章 化学动力学基础（二）

复习内容：碰撞理论
复习内容：过渡状态理论
复习内容：单分子反应理论
复习内容：溶液中进行的反应

复习内容：弛豫法研究快速反应

第 13 章 表面物理化学

复习内容：表面热力学的基本公式

复习内容：表面张力

复习内容：界面张力与温度的关系

复习内容：溶液的表面张力与溶液浓度的关系

复习内容：Young-Laplace 公式

第 14 章 胶体分散系统和大分子溶液

复习内容：胶体分散系统及基本特性

复习内容：布朗（Brown）运动

复习内容：扩散

复习内容：沉降与沉降平衡青岛掌Φ心博阅 || p c 电子书

复习内容：丁铎尔效应和瑞利方程

2026 年重庆大学 625 化学综合考研核心题库

《物理化学》考研核心题库之推导及证明题精编

1. $N_2(g)$ 在电弧中加热, 从光谱观察到 N_2 分子在振动激发态对在基态的分子数比如下:

v (振动量子数)	0	1	2	3
N_v/N_0	1.00	0.26	0.07	0.018

(1) 证明 $N_2(g)$ 处于振动能级分布的平衡态。

(2) 已知 $\nu(N_2) = 6.99 \times 10^{13} s^{-1}$, 计算气体的温度。

【答案】(1) 据 Boltzmann 分布就是平衡分布, 就是平衡态, 为此计算

$$\frac{N_1}{N_0} = e^{-\frac{3}{2} \frac{h\nu}{k_B T}} / e^{-\frac{1}{2} \frac{h\nu}{k_B T}} = e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}$$

令 $N_1/N_0 = 0.26$, 则

$$N_2/N_0 = e^{-2h\nu/k_B T} = (N_1/N_0)^2 = (0.26)^2 = 0.068$$

$$N_3/N_0 = e^{-3h\nu/k_B T} = (N_1/N_0)^3 = (0.26)^3 = 0.0176$$

计算结果与实验观测值十分接近, 说明该体系遵守 Boltzmann 分布, 处在平衡态。

(2) 据 $e^{-h\nu/k_B T} = 0.26$, 可得

$$T = -h\nu/k_B \ln 0.26 = 2490 K$$

2. 试用 Gibbs-Duhem 方程证明: 在稀溶液中, 若溶质服从 Henry 定律, 则溶剂必服从 Raoult 定律。

【答案】设溶质和溶剂分别为 B, A。根据 Gibbs-Duhem 方程

$$x_B d\mu_B = -x_A d\mu_A \quad (\text{定温, 定压})$$

溶质 B 的化学势表达式为

$$\mu_B = \mu_B^* + RT \ln a_B = \mu_B^\ominus + RT \ln \frac{p_B}{p_B^*}$$

若溶质服从 Henry 定律, 则

$$p_B = k_{x,B} x_B, \mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln a_B = \mu_B^\ominus + RT \ln \frac{k_{x,B} x_B}{p_B^*}$$

$$d\mu_B = \frac{RT}{x_B} dx_B \quad (\text{定温, 定压})$$

$$d\mu_A = -\frac{x_B}{x_A} \frac{RT}{x_B} dx_B = \frac{RT}{x_A} dx_A = RT d \ln x_A$$

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A$$

$$a_A = \frac{p_A}{p_A^*} = x_A \Rightarrow p_A = x_A p_A^*$$

即溶剂 A 服从 Raoult 定律。

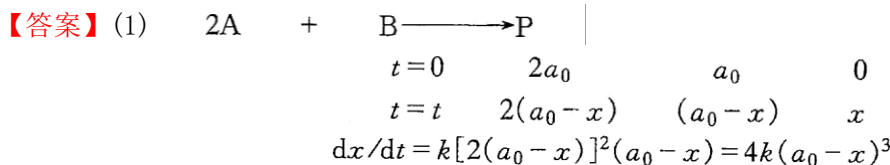
3. 一化学反应的计量方程为 $2A + B \rightarrow P$, 实验证明该反应对 A 为二级反应, 对 B 为一级反应, 如实验时反应物按化学计量比进料, 且某反应时刻 t 时产物 P 的浓度为 x , 请解答下列问题:

(1) 根据速率方程积分式提出如何由实验数据求反应速率常数 k 的方法。

(2) 求此条件下的半衰期。

(3) 由于三分子反应概率较小, 请根据速率方程推测一简单的可能的反应历程, 并验证是否与实验结果相一致。

(4) 根据所推反应历程, 写出表观活化能与历程中各元反应活化能的关系。



积分 $[2(a_0-x)^2]^{-1} = 4kt + C$ (A)

$t=0, x=0$, 可得

$$C = 1/2a_0^2$$

由(A)式

$$(2a_0x - x^2)/a_0^2(a_0 - x) = 8kt$$

据实验数据 $t-x$, 作 $(2a_0x - x^2)/a_0^2(a_0 - x)^2 - t$ 图得一通过原点之直线, 斜率为 m , 则 $k=m/8$ 。

(2) 由于按化学计量比进料, 才有 A 或 B 之半衰期, 且 $x = a_0/2$, 求得 $t_{1/2} = 3/8ka^2$ 。

(3) 推测反应历程 $2A \xrightleftharpoons{K} A_2 \quad A_2 + B \xrightleftharpoons{k_2} P$ (决速步)

据平衡假设 $[A_2]/[A]^2 = K$

$$r = k_2[A_2][B] = k_2K[A]^2[B] \quad k = k_2K$$

$$E_a = E_2 + \Delta_1 H_m \quad \text{或} \quad E_a = E_2 + E_1 - E_{-1}$$

4. 题: 10A 的电流流过 20Ω 的电阻 1s, 计算按下列两种情况进行时的熵变:

(1) 将电阻放在等温为 10°C 的大量流水中, 求电阻、水的熵变及总熵变;

(2) 电阻被绝热物质包住, 电阻的初始温度为 283K , 质量为 0.01kg , 比热容 $c_p = 1 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$, 求电阻的熵变及环境水的熵变。

【答案】(1) 通完电后, 电阻丝恢复原状(其温度等均未发生变化), 故

$$\Delta S_{\text{电阻}} = 0$$

水吸收的热量

$$Q = I^2 R t = (10 \text{ A})^2 \times 20 \Omega \times 1 \text{ s} = 2000 \text{ J}$$

$$\Delta S_{\text{水}} = \frac{Q}{T} = \frac{2000 \text{ J}}{283 \text{ K}} = 7.07 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{总}} = \Delta S_{\text{电阻}} + \Delta S_{\text{水}} = 7.07 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

水与电阻丝的总体系为绝热系统, 因其 $\Delta S_{\text{总}} > 0$, 故该过程为不可逆过程。

(2) $\Delta S_{\text{水}} = 0$

设电阻丝的终态温度为 T ,

$$I^2 R t = m c_p (T - 283 \text{ K})$$

$$(10 \text{ A})^2 \times 20 \Omega \times 1 \text{ s} = 0.01 \text{ kg} \times 1 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1} (T - 283 \text{ K})$$

$$T = 483 \text{ K}$$

$$\Delta S_{\text{电阻}} = c_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$= 0.01 \text{ kg} \times 1 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1} \ln \frac{483 \text{ K}}{283 \text{ K}} = 5.35 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

5. 在恒定的 100°C 及恒定的 202.65kPa 外压下, 将 2mol 压力为 202.65kPa 的过饱和水蒸气完全变为液体水。求此过程的 ΔU 、 Q 、 W 、 ΔH 、 ΔS 及 ΔG 。(已知 100°C 下水的标准汽化焓为 $40.64\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 且可认为汽化焓不随压力而改变, 蒸气可视作理想气体, 液体水的摩尔体积与气态时相比可忽略不计)

【答案】①该过程为恒压过程: $Q_p = \Delta H = 2 \times (-40.64\text{kJ}) = -81.28\text{kJ}$

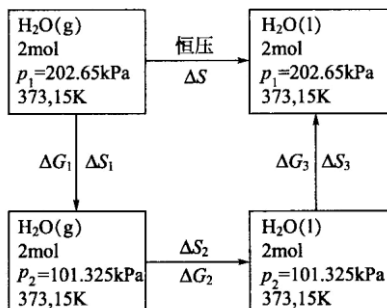
$$W = -p_{\text{环}} \Delta V = p_{\text{环}} V(\text{g}) = p V(\text{g}) = n(\text{g}) R T = (2 \times 8.3145 \times 373.15) \text{ J} = 6.205 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = W + Q = (-81.28 + 6.205) \text{ kJ} = -75.075 \text{ kJ}$$

② ΔS 的计算: 设计可逆途径如图所示:

$$\Delta S_1 = -nR \ln \frac{p_2}{p_1} = \left(-2 \times 8.3145 \times \ln \frac{1}{2} \right) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} = 11.526 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_2 = \frac{-2\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus}{373.15} = \left(-\frac{81280}{373.15} \right) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} = -217.82 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$



图

而 $\Delta S_3 \approx 0$, 所以: $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = -206.29 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = [-81.28 \times 10^3 - 373.15 \times (-206.29)] \text{J} \\ = -4.30 \text{kJ}$$

$$: \Delta G_2 = 0, \Delta G_3 \approx 0$$

$$\Delta G_1 = \int V dp = \int \frac{nRT}{p} dp \\ = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} = \left(2 \times 8.3145 \times 373.15 \ln \frac{1}{2} \right) \text{J} = -4.30 \text{kJ}$$

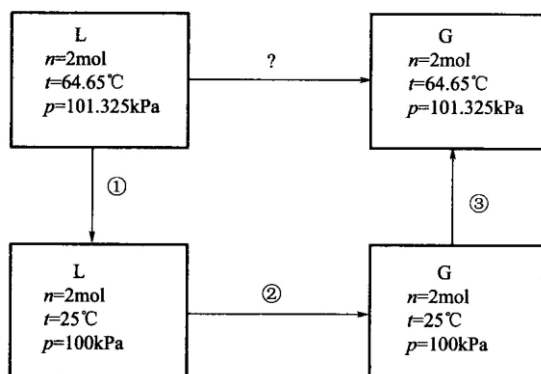
所以: $\Delta G = -4.30 \text{kJ}$

6. 甲醇 CH_3OH 在 101.325kPa 下的正常沸点是 64.65°C , 求在此温度压力条件下, 2mol 液态甲醇全部变为甲醇蒸气时的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔA 、及 ΔG 。已知液态和气态甲醇在 25°C 、 100kPa 下的生成焓分别为 $-238.6 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $-200.66 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 摩尔定压热容分别为 $81.6 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 和 $43.89 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 假设摩尔定压热容在此温度范围内不随温度变化。

【答案】所求过程是恒温、恒压可逆相变, 所以 $\Delta G = 0$ 、设计途径图如下图所示。

$$T = 64.65^\circ\text{C} = (64.65 + 273.15) = 337.8 \text{K}$$

$$\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus(298.15 \text{K}) = \Delta_f H_m^\ominus(298.15 \text{K}, \text{CH}_3\text{OH}, \text{g}) - \Delta_f H_m^\ominus(298.15 \text{K}, \text{CH}_3\text{OH}, \text{l}) \\ = -200.66 - (-238.6) = 37.94 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



图

$$\Delta C_{p,m} = \sum_B \nu_B C_{p,m} = 43.89 - 81.6 = -37.71 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus(337.8 \text{K}) = \Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus(298.15 \text{K}) + \Delta C_{p,m} \times \Delta T \\ = 37.94 \times 10^3 - 37.71 \times (337.8 - 298.15) \\ = 36.44 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H = Q = 2 \times \Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus(337.8) = 72.90 \text{ kJ}$$

$$W = -p[V(\text{g}) - V(\text{l})] \approx -nRT$$

$$= -2 \times 8.314 \times 337.8 = -5.617 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = \Delta H - RT\Delta n_g = 72.88 - 5.617 = 67.273 \text{ kJ}$$

$$\text{或 } \Delta U = Q + W = 67.273 \text{ kJ}$$

$$\text{平衡可逆相变: } \Delta S(337.8 \text{ K}) = \frac{\Delta H}{T} = \frac{72.90 \times 10^3}{337.8} = 215.81 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} (\text{或 } \Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3)$$

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S = W = -5.617 \text{ kJ}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$$

7. 酶催化的 Michaelis-Menten 反应历程是应用稳态近似及线性化方面的典型。反应历程为

$\text{S} + \text{E} \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \text{ES} \xrightarrow{k_2} \text{P}$, 请推导反应速率公式

$$r = \frac{r_{\text{max}}[\text{S}]}{K_M + [\text{S}]} \text{ 或 } \frac{1}{r} = \frac{1}{r_{\text{max}}} + \frac{K_M}{r_{\text{max}}} \frac{1}{[\text{S}]}$$

其中 $K_M = (k_{-1} + k_2)/k_1$, $r_{\text{max}} = k_2[\text{E}]_0$

今有一酶催化剂胰凝乳蛋白酶(CT), $[\text{CT}] = 4.0 \times 10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 催化 GPNA 的水解反应, 实验数据如下表所示, 求算 r_{max} 及 k_2 、 K_M 。

$[\text{GPNA}]/(10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	2.50	5.00	10.00	15.00
$10^8 r/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1})$	3.70	6.30	9.80	11.80

【答案】据稳态近似

$$d[\text{ES}]/dt = k_1[\text{E}][\text{S}] - (k_{-1} + k_2)[\text{ES}] = 0 \quad (\text{A})$$

$$\text{又 } [\text{E}]_0 = [\text{E}] + [\text{ES}] \quad (\text{B})$$

代入式(A)整理

$$\begin{aligned} [\text{ES}] &= k_1[\text{E}]_0[\text{S}]/(k_1[\text{S}] + k_{-1} + k_2) \\ r &= k_2[\text{ES}] = k_2[\text{E}]_0[\text{S}]/(k_1[\text{S}] + k_{-1} + k_2) \\ r &= k_2[\text{E}]_0/(1 + K_M[\text{S}]^{-1}) \end{aligned} \quad (\text{C})$$

令 $a = k_2[\text{E}]_0 = r_{\text{max}}$ (最大反应速率), $b = K_M$ 为 Michaelis-Menten 常数, 为 $r = k_2[\text{E}]_0/2$ 时之底物浓度 $[\text{S}]$, 则式(C)为

$$r = a/(1 + b[\text{S}]^{-1}) \quad (\text{D})$$

式(C)及式(D)即为 Michaelis-Menten 方程, 取其倒数(线性化方法)

$$r^{-1} = a^{-1} + (b/a)[\text{S}]^{-1} \quad (\text{E})$$

式(E)又称 Lineweaver-Bruke 方程, 作 $r^{-1}-[\text{S}]^{-1}$ 图, 由截距可得

$$a = r_{\text{max}} = (\text{截距})^{-1} = (0.469 \times 10^7 \text{ dm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1})^{-1} = 2.13 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k_2 = a/[\text{E}]_0 = 2.13 \times 10^{-7} / 4.0 \times 10^{-6} = 0.053 \text{ s}^{-1}$$

$$\begin{aligned} K_M &= b = a \times \text{斜率} \\ &= 1.19 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \end{aligned}$$

8. 导出理想液态混合物(或称理想溶液)的以下通性:

$$\Delta_{\text{mix}} V = 0; \Delta_{\text{mix}} H = 0; \Delta_{\text{mix}} S = -R \sum_B n_B \ln x_B; \Delta_{\text{mix}} G = RT \sum_B n_B \ln x_B$$

【答案】根据定义, 理想液态混合物(或称理想溶液)中任一组分在全部浓度范围内满足拉乌尔定律。理想液态混合物(或称理想溶液)化学势的计算公式为

$$\mu_B(l) = \mu_B^\ominus(l) + RT \ln x_B \quad (1)$$

2026 年重庆大学 625 化学综合考研题库[仿真+强化+冲刺]

重庆大学 625 化学综合之物理化学考研仿真五套模拟题

2026 年物理化学五套仿真模拟题及详细答案解析(一)

一、简答题

1. “凝固点降低法测定摩尔质量”实验中,需要记录哪些数据?如何求纯溶剂和溶液的凝固点的差值 ΔT_f ?可否通过增加溶质的浓度来提高实验的准确度?为什么?

【答案】“凝固点降低法测定摩尔质量”实验中,记录纯溶剂用量(体积,温度),溶质称得重量,以及精密电子温差仪(电子贝克曼)的读数及其时间。以时间为横坐标,温差仪读数为纵坐标绘出步冷曲线。纯溶剂冷却曲线(过冷后反弹)平台为纯溶剂凝固点;溶液冷却曲线转折点(有的取过冷,再上升,再向下转折后曲线延长线与过冷前曲线交点)为溶液凝固点。凝固点差: $\Delta T_f = T_f^* - T_f = K_{f,b} b_B$ 。

不能用增加溶质的浓度来提高实验的准确度;因为只有稀溶液中 $\Delta T_f = T_f^* - T_f = K_{f,b} b_B$ 才成立。

2. 体系发生了一个绝热不可逆过程,是否可以设计出一个绝热可逆过程来计算它的熵变?为什么?

【答案】不可以。因为如果体系发生的是绝热不可逆过程,则 $\Delta S_{\text{环}} = 0$, $\Delta S_{\text{体}} > 0$, 即 $\Delta S_{\text{隔}} = \Delta S_{\text{体}} + \Delta S_{\text{环}} > 0$ 。若设计出一个绝热可逆过程,则 $\Delta S_{\text{环}} = 0$, 又 $\Delta S_{\text{隔}} = \Delta S_{\text{环}} + \Delta S_{\text{体}} > 0$, 所以 $\Delta S_{\text{体}} = 0$, 无法计算出 $\Delta S_{\text{体}} > 0$ 。因此,如果体系发生了一个绝热不可逆过程,是无法设计出一个绝热可逆过程来计算它的熵变的。但可以设计成其他可逆过程,只要始、终态与绝热不可逆过程的始、终态相同,即可用 $\Delta S = \frac{Q_r}{T}$ 计算。

3. 一定压力下, Sn(s) 与 Ag(s) 的两组分凝聚系统中,有不稳定化合物 $\text{Ag}_2\text{Sn(s)}$ 形成,还有 Sn(s) 溶于 Ag(s) 的固态溶液形成, Sn(s) 与 $\text{Ag}_2\text{Sn(s)}$ 的低共熔温度为低共熔组成为 w_L (质量分数)。

①画出该二元凝聚系统相图的示意图。

②当熔液的组成为 $w_L/3$ 时可用结晶法获得 Sn(s) 。为获得尽可能多的结晶产物 Sn(s) , 应如何控制结晶温度? 结晶产品 Sn(s) 与剩余熔液的质量比大约为多少?

【答案】①相图如下图 a 所示。

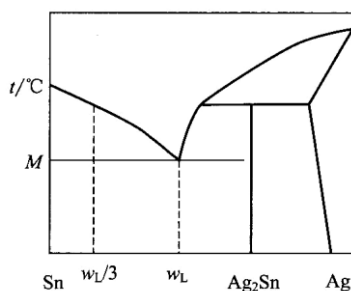


图 a

②要使结晶温度接近低共熔温度 M , 但不能低于 M 。结晶产品 Sn(s) 与剩余熔液质量比为 2:1, 因为按杠杆定律:

$$\frac{m(\text{Sn, s})}{m(\text{L})} = \frac{\frac{2}{3}w_L}{\frac{1}{3}w_L} = \frac{2}{1}$$

4. 阿伦尼乌斯经验式的适用条件是什么?实验活化能 E_a 对于基元反应和复杂反应含义有何不同?

【答案】因为假定指前因子和实验活化能是与温度无关的常数, 所以阿伦尼乌斯经验式的适用条件是

温度变化区间不太大的基元反应或大部分复杂反应。对爆炸反应和光化反应不适用。

实验活化能 E_a 对基元反应而言, 它的物理意义可以认为是活化分子的平均能量与反应物分子的平均能量之差值; 对复杂反应而言: 它无明确的物理意义, 仅是指各个基元反应活化能的代数和。

5. 什么是反应速率常数? 同一反应在相同温度下的速率常数是否只有一个数值?

【答案】在动力学方程式中, 各反应物浓度均为单位浓度时的反应速率(温度 T 恒定), 即为速率常数 k 它不随时间而变化, 也不会因实际反应物浓度的变化而变化。从这个角度讲 k 是常数, 在定温下有定值。

但是它的具体数值却与下列因素有关: (1) 速率表示式是 $\frac{dp_i}{dt}$ 还是 $\frac{dc_i}{dt}$; (2) t 、 c 、 p 的具体单位; (3) 速率表示式中, 选择哪一种物质的浓度变化来表示速率。也就是说同一反应在相同温度下速率常数不是只有一个数值。

6. Ar 和 CO 分子有几个平动、转动和振动自由度? 请写出这两种分子在室温下以基态为能量零点的配分函数 q^0 。在求算这些配分函数时, 需要哪些有关 Ar 和 CO 分子的数据?

【答案】Ar 是单原子分子, 只有三个平动自由度。 $q^0 = q_{\text{平}}^0 \approx q_{\text{平}} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} V$, 求算配分函数时, 只需要知道 Ar 的相对原子质量。

CO 是异核线性分子, 有 3 个平动、2 个转动和 $3n-5=1$ 个振动自由度。室温时, 振动能级不开放, 粒子的振动几乎全部处于基态。

$$q_{\text{平}}^0 = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} V, \quad q_{\text{转}}^0 = \frac{8\pi^2 IkT}{h^2}, \quad q_{\text{CO}}^0 = q_{\text{平}}^0 \cdot q_{\text{转}}^0$$

计算配分函数时, 需知 C、O 相对原子质量, 及由光谱数据得到的转动惯量 I (或分子中 C 与 O 两原子间的距离)。

二、推导及证明题

7. 某气体的状态方程为 $p(V_m - b) = RT$ (式中 b 是大于 0 的常数)。

(1) 导出此气体的压缩因子 Z 的表达式: $Z = 1 + \frac{bp}{RT}$;

(2) 证明该气体在等温下, 压缩因子 Z 随气体压力的增加而增加;

(3) 证明该气体的焦-汤系数 $\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H < 0$ 。

【答案】(1) $p(V_m - b) = RT \Rightarrow pV_m = RT + bp$

所以

$$Z = \frac{pV_m}{RT} = \frac{RT + bp}{RT} = 1 + \frac{bp}{RT}$$

(2) $\frac{\partial Z}{\partial p} = \frac{b}{RT} > 0$, 因此等温下 Z 随 p 的增加而增加。

(3)

$$\begin{aligned} \mu_{J-T} &= \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p} = \frac{1}{C_{p,m}} \left[T \left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p - V_m \right] \\ &= \frac{1}{C_{p,m}} \left\{ T \left[\frac{\partial \left(\frac{RT}{p} + b\right)}{\partial T} \right]_p - V_m \right\} = \frac{1}{C_{p,m}} \left(\frac{RT}{p} - V_m \right) \\ &= -\frac{b}{C_{p,m}} < 0 \quad (\text{本小题需要用到后续两章的知识}) \end{aligned}$$

8. 题: 1mol 单原子分子理想气体恒定在 101.3kPa 下从 200°C 加热到 400°C 。已知 200°C 时该气体的标准熵为 $135.1\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。计算此过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔA 及 ΔG 。

【答案】

$$\begin{aligned} Q &= \Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1) \\ &= 1\text{mol} \times 2.5 \times 8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times (673.15 - 473.15)\text{K} \\ &= 4.16 \times 10^3\text{J} \\ &= 4.16\text{kJ} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta U &= nC_{V,m}(T_2 - T_1) \\ &= 1\text{mol} \times 1.5 \times 8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times (673.15 - 473.15)\text{K} \\ &= 2.50 \times 10^3\text{J} \\ &= 2.50\text{kJ} \end{aligned}$$

$$W = \Delta U - Q = 2.50\text{kJ} - 4.16\text{kJ} = -1.66\text{kJ}$$

$$\begin{aligned} \Delta S &= nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} \\ &= 1\text{mol} \times 2.5 \times 8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times \ln \frac{673.15\text{K}}{473.15\text{K}} \\ &= 7.33\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S_m^\ominus(673\text{K}) &= S_m^\ominus(473\text{K}) + \Delta S \\ &= 135.1\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} + 7.33\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 142.4\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta H - (T_2 S_2 - T_1 S_1) \\ &= 4.16 \times 10^3\text{J} - 1\text{mol} \times (673.15\text{K} \times 142.4\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} - 473.15\text{K} \times 135.1\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ &= -27.77\text{kJ} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta A &= \Delta U - (T_2 S_2 - T_1 S_1) \\ &= 2.5 \times 10^3\text{J} - 3.19 \times 10^4\text{J} \\ &= -2.94 \times 10^4\text{J} \\ &= -29.4\text{kJ} \end{aligned}$$

9. 请在符合 Langmuir 吸附等温式的前提下,从反应物和产物分子吸附性质,解释下列事实:

(1) 氢原子在金表面上复合是二级反应。

(2) 氨在钨上分解速率由于 N_2 的吸附而显著降低, 尽管表面被 N_2 所饱和, 但速率不为零。

【答案】假设符合 Langmuir 吸附等温式

$$\theta_i = b_i p_i / (1 + \sum b_k p_k)$$

(1) 氢原子在金表面是弱吸附时,

$$\theta_H = k_H p_H$$

复合速率正比于表面上氢原子的碰撞

$$r = k_H \theta_H^2 = k p_H^2$$

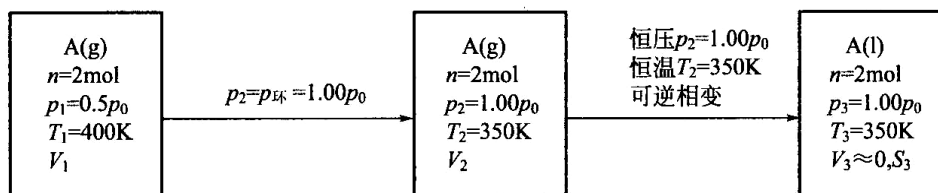
或一气流氢原子与表面上的氢原子的碰撞

$$r = k \theta_H p_H = k' p_H^2$$

(2) 产物 N_2 在表面上是强吸附, 但吸附系数随着表面覆盖度的增大而减小, 因此当表面被氮接近充满时, 在尚可利用的表面部分, 氮与氨竞争吸附。

10. 在 400K 、 $0.5p_0$ ($p_0 = 101325\text{Pa}$)，下的 2.00mol 气体 A 受恒定外压 p_0 的作用，完全变成了 350K 、 p_0 的液体 A。试计算过程的 W 、 Q 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔA 和 ΔG 。已知：液体 A 的正常沸点为 350K ，此温度下的摩尔汽化焓 $\Delta_{\text{vap}}H_m = 38.0\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、液体 A 在 350K 的标准熵 $S_m^\ominus = 70\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 、气体 A 的等压平均热容 $\bar{C}_{p,m} = 30.0\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (计算中可把 A 气体视为理想气体，且可忽略液体的体积)。

【答案】变化途径图如图所示 ($p_0 = 101325\text{Pa}$)



图

对于 W 与 Q 的计算，不宜分为两步，因为它们与途径有关，人为地分为两步可能与原题目中的途径产生不同的结果。

$$W = -p_{\text{外}} \Delta V \approx \left[-p_0 \times \left(0 - \frac{2 \times 8.3145 \times 400}{0.5 \times p_0} \right) \right] \text{J} \approx \left(\frac{2 \times 8.3145 \times 400}{0.5} \right) \text{J} = 13303\text{J}$$

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

$$\Delta H_1 = n \int C_{p,m} dT = [2 \times 30.0 \times (350 - 400)] \text{J} = -3.00\text{kJ}$$

$$\Delta H_2 = -n \Delta_{\text{vap}}H_m = (-2 \times 38000)\text{J} = -76.00\text{kJ}$$

所以: $\Delta H = (-3000 - 76000)\text{J} = -79.00\text{kJ}$

$$\Delta U = \Delta H - \Delta(pV) = \Delta H - (0 - p_1 V_1) = -79000\text{J} + nRT_1 = -72.35\text{kJ}$$

$$Q = \Delta U - W = (-72348 - 13303)\text{J} = -85651\text{J} \approx -85.65\text{kJ}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

$$\Delta S_1 = n \left[C_{p,m} \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) - R \ln \frac{p_2}{p_1} \right] = \left[2 \left(30 \times \ln \frac{350}{400} - 8.3145 \times \ln \frac{1}{0.5} \right) \right] \text{J} \cdot \text{K}^{-1} = -19.538\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_2 = -n \times \frac{\Delta_{\text{vap}}H_m}{T_2} = \left(-2 \times \frac{38000}{350} \right) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} = -217.14\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

所以总 $\Delta S = -236.7\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$

$S_3 = 2S_m^\ominus = 140.0\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ (因为压力由 $p^\ominus$ 变 p_0 ，对液体的 S_m 影响不大)，

所以: $S_1 = S_3 - \Delta S = 376.7\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$

$$\Delta A = \Delta U - \Delta(TS) = \Delta U - (T_3 S_3 - T_1 S_1) = [-72348 - (350 \times 140.0 - 400 \times 376.7)] \text{J} \approx 29.3\text{kJ}$$

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS) = [-79000 - (350 \times 140.0 - 400 \times 376.7)] \text{J} \approx 22.7\text{kJ}$$

三、计算题

11. 要使 HCl 分子的转动状态由 $J=3$ 变为 $J=4$ ，计算需吸收多少能量？相应的转动光谱频率为多少？已知 HCl 键长为 $R_e = 1.28 \times 10^{-10}\text{m}$ 。

【答案】氢原子和氯原子的质量分别为

$$m_{\text{H}} = \frac{1.01}{6.02 \times 10^{23}} = 1.68 \times 10^{-27}(\text{kg})$$

$$m_{\text{Cl}} = \frac{34.98}{6.02 \times 10^{23}} = 58.09 \times 10^{-27}(\text{kg})$$

HCl 分子的折合质量为

$$\mu = \frac{m_{\text{H}} \cdot m_{\text{Cl}}}{m_{\text{H}} + m_{\text{Cl}}} = \frac{1.68 \times 10^{-27} \times 58.09 \times 10^{-27}}{1.68 \times 10^{-27} + 58.09 \times 10^{-27}} = 1.63 \times 10^{-27}(\text{kg})$$

HCl 分子的转动惯量为

$$I = \mu R_e^2 = 1.63 \times 10^{-27} \times (1.28 \times 10^{-10})^2 = 2.67 \times 10^{-47}(\text{kg} \cdot \text{m}^2)$$