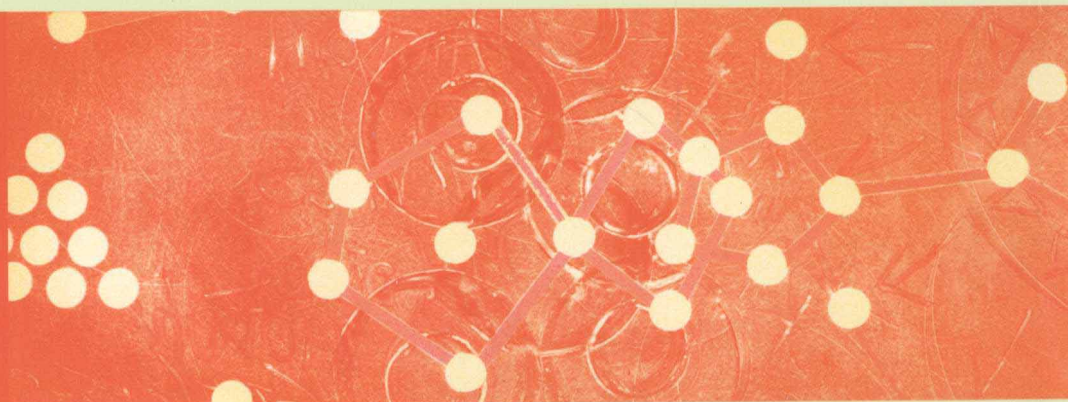


高校核心课程学习指导丛书

# 物理化学思考题 1100例

WULI HUAXUE SIKAO TI  
1100 LI

张德生 刘光祥 郭畅 / 编



中国科学技术大学出版社

◀ 高校核心课程学习指导丛书

---

# 物理化学思考题 1100例

---

WULI HUAXUE SIKAO TI  
1100 LI ▶

张德生 刘光祥 郭 畅 / 编

中国科学技术大学出版社

## 内 容 简 介

本书按照主流物理化学教材的章节顺序编制了 1100 道思考题及其解答说明,对教材各章节中的基本概念、基本理论、基本定理的理解、应用等问题,教师和学生经常争论的问题,教学研究中探讨的问题,以思考题(问答题)的方式提出并给出解答说明,其内容几乎涵盖了国内各类物理化学教材与教辅资料中出现的思考题和问答题。

这种提出问题、解答问题的方式,可以帮助教师、学生更好地理解物理化学概念,掌握定律,正确应用理论解决问题,增强学习物理化学的兴趣,提高物理化学的教学质量。

本书适合从事物理化学教学的教师,特别是年轻教师使用,也适合化学化工专业及医药、生命、环境等专业的本专科学生使用。

## 图书在版编目(CIP)数据

物理化学思考题 1100 例/张德生,刘光祥,郭畅编. —合肥:中国科学技术大学出版社,2012.8

ISBN 978-7-312-03013-0

I. 物… II. ①张… ②刘… ③郭… III. 物理化学—高等学校—习题集  
IV. O64-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 140145 号

**出版** 中国科学技术大学出版社  
安徽省合肥市金寨路 96 号,230026  
<http://press.ustc.edu.cn>  
**印刷** 合肥学苑印务有限公司  
**发行** 中国科学技术大学出版社  
**经销** 全国新华书店  
**开本** 710 mm×960 mm 1/16  
**印张** 20.5  
**字数** 461 千  
**版次** 2012 年 8 月第 1 版  
**印次** 2012 年 8 月第 1 次印刷  
**定价** 35.00 元

# 序

物理化学是根据物质的物理运动和化学运动之间的相互关联和转化,来研究物质结构及化学变化基本规律的科学.

物理化学注重理想条件下对物质一般规律性的认识,往往把具体物质抽象为理想气体、液体和固体加以研究.首先做出基本假设,然后建立起物理模型,通过严密的数理逻辑(常用归纳法和演绎法)来表达或推导出关系式,最后经实验检验并进行修正,得到一个普遍规律,在实践中进一步修正,不断深化对物质及其变化规律的认识.由此可见,学习物理化学一定要注意基本概念的严格定义、重要公式的适用条件、主要结论的实际应用.

大量的教学实践表明,对于初学物理化学者,仅凭认真听讲、课后复习和思考,是难以很好地掌握相关知识的,还要认真解答一定数量的习题,从中体会问题是怎样提出和怎样解决的,使他们处在一种积极的学习状态,才能培养创新思维能力,提高分析问题、解决问题的实际能力.经常听到学生反映,即使听课效果、课后复习都很好,解题时还是不知从何下手,往往一筹莫展,感到很困惑.为了解决这些困惑,不少物理化学教材中都会给出一定数量的思考题、习题,一些参考书也会给出习题解答,但因种种原因,很多参考书都没有给出思考题的解答.

为了解决这一问题,安庆师范学院张德生副教授等人根据长期的教学实践,迎难而上,编写了这本《物理化学思考题 1100 例》,书中几乎涵盖了国内主要物理化学教材中的思考题,还有教学中学生经常提出的问题,全国高师物理化学历届教学研讨会上讨论、争论的问题,例如自由能判据的使用条件、总熵判据能不能判断自发过程的方向、 $C_p$ 与 $C_v$ 值的大小比较,等等,并对这些问题提出了独特的见解.有些题目看似雷同,却是从不同视角提出的问题,既反映问题共性的一面,又符合学生思维的个性,足见作者对教与学两方面进行了认真的探索与总结,倾注了大量心血,对物理化学各章节中重点、难点、概念辨析、公式应用、理论探讨和常发生的错误等,都能以思考题形式提出并解答,具有敢于提出问题、大胆回答问题的明显特色.但我不认为本书的解答是

唯一的答案,希望读者能够带着疑问学习.没有疑问,一看就懂,也就谈不上学习、收获和创新.这对学习物理化学来说同样也是不可想象的.正如爱因斯坦所说:“提出一个问题往往比解决一个问题更为重要,因为解决一个问题也许是一个数学上或实验上的技巧,而提出新的问题、新的可能性,从新的角度看旧问题,都需要创新性的想象力,而且标志着科学的真正进步.”

本书对学生学好物理化学、教师教好物理化学都很有帮助,是一本很好的参考书,定会在物理化学教学中产生积极的影响.我期待着本书的出版.

朱传征

华东师范大学丽娃河畔

2012年3月

# 前 言

物理化学是物理学和化学最早相互渗透的一门交叉学科,是化学、化工、材料、生物、医学等学科的理论基础,被称为“化学的灵魂”。物理化学课程是化学、化工专业的一门重要骨干课程,是众多专业招收研究生必考的课程,又是一门相对难学的课程,涉及知识面广泛,要求数理基础扎实,处理问题时则需要将严密的逻辑性和具体条件下的灵活性相结合。所以,学习该课程时初学者会感到不同程度的困难。物理化学是一门逻辑性、系统性、概念性及理论性都很强的学科,所涉及的基本概念多且比较抽象、公式多且推导复杂、应用条件严格。学生在听课时,对一些基本概念似乎明白,但遇到实际问题时,往往又觉得模糊不清,无从下手。历届学生在学习物理化学时反映最突出的问题是解题难!

在多年的教学实践中,我们体会到解决解题难问题的关键在于准确、深入地理解基本概念,掌握各主要公式的适用条件,能灵活运用物理化学的基本原理去分析和解决实际问题;也发现一些年轻教师教了几年物理化学,对一些概念仍然理解不清,解释不准确。为了帮助学生更好地理解基本概念、基本定律,熟练掌握基本公式,解除学习中的困惑,指导一些年轻教师尽快提高教学水平,我们编写了这本《物理化学思考题 1100 例》。

本书共收录物理化学思考题 1100 个,每个思考题后都有参考答案。这些思考题一部分来源于国内出版的各种物理化学教材、教学参考书;一部分是针对物理化学的一些重点、难点而自编的。至于参考答案,国内出版的各种物理化学教材上思考题一般很少有解答,少量教学参考书有些解答,我们对已有的解答进行审查、修改、订正,对没有解答的思考题尽力作出解答。本书按国内有影响的物理化学教材顺序排列,分为 13 章,每一章按教学内容分成 4~5 个知识点,每个知识点有若干个思考题,最后知识点中有综合思考题,还有部分实验思考题。在编写过程中,我们体会到物理化学思考题对理解、掌握物理化学中基本概念、基本理论很有作用,同时对年轻老师提高教学水平、对学生提高学习质量也都是很有好处的。本书可供各类专业的学生学习物理化学使

用,也可供有关教师备课及备考研究生的考生复习参考.

应该说,本书是集体劳动的成果.在编写过程中,我们广泛地浏览了目前国内出版的各具特色的物理化学教材和参考书,这些资料从不同的侧面给了我们许多有益的启迪.并且本书录入了其中好的思考题,还录入了作者们对物理化学教学研究的成果及对基本概念的理解与体会.本书还得到全国高师物理化学教学研讨会的许多老师、专家的支持和帮助.华东师范大学朱传征教授审阅了全部书稿,提出了宝贵的指导意见与修改意见,并为本书写了序言,在此一并表示诚挚的谢意.

限于时间和作者的水平,本书的思考题取舍失当、解答不妥之处在所难免,恳请读者批评指正,共同探讨.

张德生

2012年5月

# 目 录

序	i
前言	iii
<b>第 1 章 热力学第一定律</b>	<b>1</b>
1.1 热力学基本概念	1
1.2 热力学第一定律与可逆过程	6
1.3 焓、热容	14
1.4 第一定律对不同体系的应用	17
1.5 卡诺循环与焦耳-汤姆逊效应	25
1.6 热化学	28
<b>第 2 章 热力学第二定律</b>	<b>33</b>
2.1 自发过程与热力学第二定律	33
2.2 熵与热温商、熵变的计算与应用	36
2.3 自由能函数与自由能判据	53
2.4 热力学封闭体系函数间的关系	62
<b>第 3 章 多组分体系</b>	<b>71</b>
3.1 偏摩尔量与化学势	71
3.2 气体化学势与两个经验定律	79
3.3 理想液态混合物(理想溶液)	84
3.4 理想稀溶液	86
3.5 稀溶液的依数性	90
3.6 实际稀溶液、实际液态混合物的活度、活度因子	94
<b>第 4 章 相平衡</b>	<b>100</b>
4.1 相律	100
4.2 单组分多相体系的热力学	107
4.3 两组分双液系相图	112
4.4 两组分凝聚体系相图	118



4.5	三组分体系的相平衡与萃取原理	126
<b>第5章</b>	<b>化学平衡</b>	129
5.1	化学平衡条件(化学反应自由能变)	129
5.2	化学反应等温方程式与平衡常数	132
5.3	标准平衡常数的热力学计算	139
5.4	温度对化学平衡的影响与等压方程式	143
5.5	各种因素对化学反应平衡的影响	146
<b>第6章</b>	<b>统计热力学初步</b>	153
6.1	统计力学基础知识	153
6.2	Boltzmann 分布定律	159
6.3	分子配分函数的计算	165
6.4	配分函数与热力学量关系和计算	168
<b>第7章</b>	<b>化学反应动力学(1)</b>	177
7.1	化学反应速率	177
7.2	具有简单级数反应的动力学行为	182
7.3	几种简单的复杂反应	190
7.4	温度对反应速率影响与活化能	192
7.5	链反应与反应机理	198
<b>第8章</b>	<b>化学反应动力学(2)</b>	207
8.1	简单碰撞理论	207
8.2	过渡状态理论	211
8.3	液相中反应	216
8.4	光化学反应	217
8.5	催化作用与分子反应动态学	222
<b>第9章</b>	<b>电解质溶液</b>	233
9.1	电解定律与离子迁移	233
9.2	电解质溶液电导	236
9.3	电解质的活度和活度系数	243
9.4	强电解质溶液理论	245
<b>第10章</b>	<b>可逆电池</b>	248
10.1	可逆电池及可逆电极	248
10.2	可逆电池的热力学	251
10.3	电极电势与电池电动势	254
10.4	浓差电池与液接电势	260
10.5	电动势测定及应用	264

---

<b>第 11 章 电解与电极极化</b> .....	273
11.1 分解电压与电极极化.....	273
11.2 电解时电极反应 .....	278
11.3 电化学腐蚀与防腐.....	281
11.4 化学电源 .....	285
<b>第 12 章 表面现象</b> .....	288
12.1 表面张力与表面自由能.....	288
12.2 弯曲表面的附加压力与蒸气压 .....	292
12.3 溶液的表面吸附 .....	297
12.4 液-固界面——润湿 .....	298
12.5 表面活性剂 .....	299
<b>第 13 章 胶体与大分子溶液</b> .....	303
13.1 胶体分散系统及其制备.....	303
13.2 胶体的动力、光学、电学性质 .....	305
13.3 胶体的稳定与聚沉.....	309
13.4 乳状液 .....	313
13.5 大分子溶液 .....	314
<b>参考文献</b> .....	318

# 第 1 章 热力学第一定律

## 1.1 热力学基本概念

1. 热力学的研究对象是什么？什么是热力学研究方法？热力学研究方法有什么特点？热力学的局限性是什么？

**答** 热力学的研究对象是大量分子(或粒子)构成的集合体,称为体系(或称系统、物系)。注意,少量分子的集合体或完全真空不能称(作)为热力学的体系。

热力学研究方法是一种演绎的方法,即运用经验所得的基本定律(即热力学三个基本定律),借助体系状态函数(热力学性质)的特性,通过严密的逻辑推理与计算,来判断由大量分子构成的体系的变化方向与限度,得出的结论具有统计意义。

热力学研究方法的特点是:热力学的结论是绝对可靠的,它不考虑物质的微观结构和变化的机理,所以热力学是非常有用的理论工具,对生产实践和科学研究具有重要指导意义。我国著名物理化学家傅鹰先生曾指出:“在量子力学震撼许多科学的时代,热力学的基础仍然稳如泰山。”

热力学的局限性是:不能说明体系的变化和物质微粒结构之间的关系,即不能对体系变化的内在原因和细节做出说明,只能预示过程变化的可能性,但不能解决过程变化的现实性,也不能预言过程的时间性问题。使人感到“知其然,而不知其所以然”。

2. 图 1.1 是焦耳研究理想气体向真空膨胀实验的示意图,应该选定谁为体系? 谁为环境?

**答** 注意,这里不能把左边的气体作为体系,右边的真空作为环境,因为体系与环境必须是由大量分子组成的。因此选定的体系是左边气体与右边真空,瓶外的水等为环境。

3. 状态性质、状态变量与状态函数的含义是不是一回事? 什么是状态方程?

**答** 状态性质、状态变量与状态函数的含义本质上是一回事。状态性质是体系的属性,描述体系状态的宏观物理量称为状态性质或热力学性质;同一个体系中的各个状态性质之间是相互关联和制约的,描述一个体系的状态(即说明体系的某个状态性质),要选用几个状态性质来说明。我们把选来描述体系状态的状态性质称为状态变量或状态参量;按数学概念,选用来描述的状态性质的变量称为状态变量(自变量),被描述的状态性质称为状态函数,例如,描述理想气体状态性质  $V$ , 选用状态性质  $n, T, p$  来描述,  $n, T, p$  称为状态

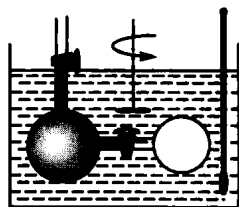


图 1.1

变量,  $V$  称为状态函数, 用  $V=V(n, T, p)$  的函数关系式来表示. 由此可见, 状态性质、状态变量与状态函数的含义本质上是一回事. 由于状态性质之间可以互相描述, 根据研究对象和方法可以轮换作为状态变量或状态函数, 所以后来就都称为状态函数.

描述状态性质时, 状态函数之间的定量关系方程式称为体系的状态方程, 例如, 理想气体的状态方程为  $V=nRT/p$ .

4. 什么是体系状态描述的多变量公理?

答 描述一个体系要多少个状态变量(状态函数), 目前还不能从理论上证明. 人们从实践中总结出一些规律, 像几何公理那样, 这些规律就称为多变量公理. 具体内容为:

(1) 选用强度性质变量来描述状态. 因为强度性质与体系中物质的数量多少无关, 是体系本性的体现.

(2) 状态性质之间不是孤立的, 相互之间有联系的. 总结出的经验有:

① 均相组成不变的体系, 只选用两个状态变量就可以描述.

② 均相多组分体系(也称均相组成可变的体系), 除了选用  $p, T$  外, 还必须知道物质的组成(各组分的含量或浓度). 例如:  $A, B, C$  三种物质溶于水, 体系中共有四种物质, 它们的浓度分别为  $x_A, x_B, x_C, x_{\text{水}}$ ; 但  $x_A + x_B + x_C + x_{\text{水}} = 1$ , 四个变量中, 只有三个变量是独立的, 任选三个变量即可. 因此, 对该体系状态描述要用五个状态变量,  $Z=f(p, T, x_A, x_B, x_C)$ .

③ 对于多相组成可变体系的状态描述, 要用较多的状态性质才能描述.

在热力学第一定律、第二定律这两章中, 我们讨论的体系绝大多数是均相组成不变的体系, 用两个状态变量就可描述了.

5. 体系的物理量是否都是状态函数? 体系的状态函数是否就是常用的  $T, V, p, U, H, S, G, F$  八个?

答 体系的物理量并不都是状态函数, 例如, 体系的物理量中的  $T, p, V, Q, W$  等, 其中热  $Q$ 、功  $W$  就不是状态函数.

体系的状态函数是很多的, 并不是只有只有题中列出的八个, 例如体系的质量  $W$ 、物质的量  $n$ 、密度  $\rho$ , 还有状态函数的组合, 如  $pV, TV, ST$  等等, 都是状态函数, 只是在热力学中我们主要讨论上述八个状态函数而已.

6. 状态函数的主要性质(特性)有哪些?

答 状态函数主要性质有:

(1) 体系状态确定, 状态函数有定值.

(2) 体系的始、终态确定后, 始、终态之间的状态函数改变值是一定的, 与变化的具体途径无关.

(3) 体系变化后恢复到原始状态, 状态函数也恢复到原来的数值, 即状态函数的变化为零.

(4) 状态函数在数学上具有全微分的性质, 状态函数是单值的、连续的、可微分的.

7. “根据道尔顿分压定律计算公式  $p = \sum_B p_B$ , 压力具有加和性, 因此是广度性质.”这一结论正确否? 为什么?

答 不对. 压力与温度一样是强度性质, 不具有加和性. 所谓加和性, 是指一个热力学

平衡体系中,某物质量的数量与体系中物质的数量成正比,如  $C_p = \sum n_i C_{p,m}(i)$ . 而道尔顿分压定律中的分压  $p_B$  是指在一定温度下,组分 B 单独占有混合气体相同体积时所具有的压力. 总压与分压的关系不是同一热力学平衡体系中物理量之间的整体与局部关系,与物质的数量不成正比关系.

8. 状态函数的全微分性质是什么? 状态函数的偏微商性质有哪些?

答 状态函数的全微分性质是:对于单组分均相体系(组成不变的均相体系),可任选两个状态函数作参变量来描述体系的状态,也就是通过数学函数来讨论其他状态函数的变化情况. 如果选取  $p, T$  作为参变量,其他状态函数用  $Z$  表示.  $Z=f(T, p)$  是二元函数,  $Z$  的全微分为:

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_T dp$$

式中偏微分的物理意义:  $\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p$  表示当体系的压力  $p$  保持不变时,  $T$  变化时引起  $Z$  的变化率,又叫  $Z$  对  $T$  的偏变化率.  $\left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_T$  是温度不变时,  $Z$  对  $p$  的偏变化率.

状态函数的偏微商性质有:

(1) 状态函数二阶偏导数与求导的顺序无关. 如

$$Z=f(T, p), \quad dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_x dy$$

那么

$$\left[\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_y\right]_x = \left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_x\right]_y$$

这个性质又称对易关系.

(2) 两边同除关系:  $Z$  是  $x, y$  函数,  $Z=f(x, y)$ , 并且  $x, y$  又是  $w$  的函数.

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_x dy$$

在  $w$  不变时,两边同除以  $dx$ :

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_w = \left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_w$$

在  $w$  不变时,两边同除以  $dy$ :

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_w = \left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_w + \left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_x$$

在  $x$  不变时,两边同除以  $dw$ :

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial w}\right)_x = 0 + \left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial w}\right)_x$$

(3) 连续关系式:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial B}\right)_x = \left(\frac{\partial A}{\partial C}\right)_x \left(\frac{\partial C}{\partial B}\right)_x$$

(4) 倒数关系式:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial B}\right)_x = \frac{1}{\left(\frac{\partial B}{\partial A}\right)_x}$$

(5) 循环关系式:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial B}\right)_C \left(\frac{\partial B}{\partial C}\right)_A \left(\frac{\partial C}{\partial A}\right)_B = -1$$

9. 如何确定一个物理量是不是状态函数?

答 要确定一个物理量是否为状态函数要用数学手段来证明,它的依据是:状态函数的二阶偏导数与求导的顺序无关,也就是对易关系,又称为欧拉关系式。

例如要确定理想气体的摩尔体积  $V_m$  是否为状态函数,选用  $T, p$  为参变量:  $V_m = f(T, p)$ , 写成全微分:

$$dV_m = \left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V_m}{\partial p}\right)_T dp$$

因为理想气体状态方程为  $V_m = \frac{RT}{p}$ , 所以

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p}, \quad \left(\frac{\partial V_m}{\partial p}\right)_T = -\frac{RT}{p^2}$$

求二阶偏微分:

$$\left[\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p\right]_T = \frac{-R}{p^2}, \quad \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial V_m}{\partial p}\right)_T\right]_p = \frac{-R}{p^2}$$

两个二阶偏微分相等,与求导的顺序无关,符合对易关系式,所以  $V_m$  是状态函数。

10. 等温过程与恒温过程有无区别? 恒温过程是否就是可逆过程?

答 等温过程是指体系在变化时,温度与环境相等,始、终态温度相等,即  $T_{\text{始}} = T_{\text{终}} = T_{\text{环}}$ 。恒温过程是体系在变化途径中温度保持不变,并与环境温度一致。有的人认为等温过程只要求始、终态温度相等,体系在变化过程中温度可以波动,恒温过程中温度不可以波动。我们认为热力学只讨论体系始终态之间的变化,不研究变化的细节与机理,因此等温过程与恒温过程没有什么区别,是一样的,目前绝大多数物理化学教材也都没有说明等温过程与恒温过程的区别。

恒温过程是否就是可逆过程?《物理化学学习指导》55 页(南京大学出版社),《全程导学及习题全解》24 页(于文静等编),《物理化学学习指导与题解》(上册)38 页(金继红等编),都认为恒温过程一定是可逆过程,理由是恒温过程是体系与环境温度随时相等并稳定保持不变,是热平衡过程。我们认为不对,恒温过程不一定是可逆过程,例如,理想气体恒温向真空自由膨胀,肯定是一个不可逆过程。可逆过程是由一连串无限接近平衡状态构成的,平衡状态包括热平衡、力平衡、相平衡与化学平衡,恒温只有热平衡一个条件,而没有保证力平衡、相平衡、化学平衡条件,因此恒温下不能保证就是平衡状态或无限接近平衡状态,因此不一定是可逆过程。再如,标准压力下,  $-3^\circ\text{C}$  水变成  $-3^\circ\text{C}$  冰的过程,标准压力下,  $25^\circ\text{C}$  下  $\text{N}_2$  与  $\text{O}_2$  混合反应生成  $\text{NO}$  的过程,都是恒温的,但都不是可逆过程。同样道理,恒压过程(是力平衡)也不一定是可逆过程。

11. 等压过程与恒压过程有无区别? 恒压过程与恒外压过程是否一样?

**答** 等压过程是指体系在变化时, 压力与环境保持一样, 始终态压力相等, 即  $p_{始} = p_{终} = p_{环}$ . 恒压过程是指体系在变化途径中压力恒定不变, 并与外压相等. 有的人认为等压过程只要求始、终态压力相等, 体系在变化过程中压力可以波动, 恒压过程指体系变化过程中压力不可以波动. 我们认为, 与等温过程和恒温过程关系一样, 热力学不讨论变化的细节, 等压过程与恒压过程没有什么区别, 是一样的. 另外像等温等压过程、恒温恒压过程、等温恒压过程、恒温等压过程都是一样的.

恒压过程与恒外压过程是不一样的, 恒压过程是指体系的压力与外压一直保持相等, 恒外压只要求外压即环境压力保持不变, 不要求体系压力与外压相等, 体系的压力可以变化, 例如理想气体反抗一定外压进行一次膨胀, 是恒外压过程, 而不是恒压过程. 所以, 恒压一定要有恒外压的条件作保证; 而恒外压过程却不一定是恒压过程.

12. 体系的压力与环境的压力是否是一个概念, 两者有何区别与联系?

**答** 体系的压力  $p_{体}$  与环境的压力  $p_{外}$  是两个不同的概念, 相互有区别也有联系. 如果体系的界面是一个四壁均不可移动的坚固容器. 则体系的压力与外压无关; 如果体系与环境的界面的某一部分可视为理想活塞, 可自由移动, 则在达到平衡时, 体系的压力与环境的压力(外压)相等, 即  $p_{体} = p_{外}$ . 例如研究的是凝聚相体系, 放在敞开容器中, 则体系的压力就等于实验室中的大气压力.

13. 在一个多相共存的体系中, 体系的压力指的什么?

**答** 如果体系中仅有气相物质, 体系的压力是各气体分压之和; 如果体系中仅有凝聚相(液相或固相), 则体系的压力是指此凝聚相表面上所承受的压力值; 如果体系中气相、液相与固相共存, 则体系的压力是其中各相物质的总压力.

14. 判断下列说法是否正确:

(1) 状态确定后, 状态函数都确定, 反之亦然.

(2) 状态函数改变后, 状态一定改变.

(3) 状态改变后, 状态函数一定都改变.

**答** (1) 正确.

(2) 正确.

(3) 不正确. 有的状态函数可以不变, 例如恒温过程, 温度就不变化.

15. 下列物理量中哪些具有强度性质? 哪些具有广度性质? 哪些不是状态函数?

$U_m, H, Q, V, T, P, V_m, W, H_m, \eta, U, \rho, C_p, C_v, C_{p,m}, C_{v,m}$ .

**答** 强度性质有:  $U_m, T, P, V_m, H_m, \eta, \rho, C_{p,m}, C_{v,m}$ .

广度性质有:  $H, V, U, C_p, C_v$ .

不是状态函数的有:  $Q, W$ .

16. “体积是广度性质的状态函数, 在有过量 NaCl(s) 存在的饱和水溶液中, 当温度、压力一定时, 该体系的体积与体系中水和 NaCl 的总量成正比”. 该说法正确吗?

**答** 错误. 只有均相组成不变体系中, 体积才与总物质的量成正比, 该体系不是均相组成不变体系.

17. 在  $p^\ominus$ 、 $100^\circ\text{C}$  下有 1 mol 的水和水蒸气共存体系, 该体系的状态就完全确定了, 对吗?

答 不对. 只有组成不变的均相体系, 两个独立状态变数才可确定体系的状态, 而该题不是均相体系, 是两相体系, 体系的状态不能由温度、压力来完全确定. 因为该体系中水可部分变成水蒸气, 水蒸气也可部分凝聚成水.

18.  $p, V, T$  是状态函数, 则  $pV$  乘积也是状态函数?

答 对的. 可以用状态函数的对易关系式来证明.

设  $Z = pV$ , 那么  $Z$  是  $p, V$  的函数,  $Z = f(p, V)$ , 全微分:

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_V dp + \left(\frac{\partial Z}{\partial V}\right)_p dV = V dp + p dV$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_V\right]_p = \left[\frac{\partial V}{\partial V}\right]_p = 1$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial Z}{\partial V}\right)_p\right]_V = \left[\frac{\partial p}{\partial p}\right]_V = 1$$

由于

$$\left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_V\right]_p = \left[\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial Z}{\partial V}\right)_p\right]_V$$

符合对易关系式, 因此  $pV$  是状态函数.

## 1.2 热力学第一定律与可逆过程

19. 有人说:“物体温度越高, 含热越多”、“煤炭中含有很多的热”, 这些说法对吗? 天气预报说“明天天气很热”, 对吗?

答 这些说法是错误的, 物体温度高, 冷却到室温, 放出的热量多, 而物体没有被冷却时, 说它热有多少是不对的, 毫无意义的. 热不能以固定形式存于物体之中, 说煤炭中含有多少热是无意义的. 热是体系与环境交换能量的一种形式.

天气预报的说法是正确的, “天气很热”中的“热”不是热力学的概念, 是生活中术语, 这里的“热”是指大气温度, 天气很热, 指气温很高.

20. “当体系的温度升高时就一定吸热, 而温度不变时, 体系既不吸热也不放热”, 这种说法对否? 举实例说明.

答 不对. 例如: 绝热条件下压缩气体, 气体温度升高, 却并未从环境中吸热. 又如: 在绝热容器中, 将  $\text{H}_2\text{SO}_4$  注入水中, 温度升高, 也并未从环境中吸热, 因此体系温度升高不一定要从环境中吸热; 再如: 理想气体等温膨胀, 从环境吸了热, 但气体的温度不变. 又如, 在  $1p^\ominus$ 、 $100^\circ\text{C}$  下, 1 mol 水蒸气凝结成水, 温度不变但向环境放热, 同样, 在  $1p^\ominus$ 、 $100^\circ\text{C}$  下, 1 mol 水蒸发成水蒸气, 温度不变但从环境中吸热. 因此体系温度不变时, 也可以吸热或放热.

21. 依据教材上热的定义: “由于体系和环境间温度的不同而在它们之间传递的能量



称为热. 当体系从状态 I 变化到状态 II, 若是等温过程,  $\Delta T=0$ , 则  $Q=0$ , 无热量交换.”你认为该判断正确吗?

答 不完全正确. 等温下相变时,  $Q \neq 0$ , 就有热交换. 因此一些教材关于热的定义是不完整的, 完整的定义应该是: 体系与环境之间因温差或发生相变、化学反应等原因而传递的能量, 称为热. 因存在温差传递的热叫作显热, 因相变传递的热叫作潜热.

22. “任何体系无体积变化的过程就一定不对环境做功”这句话对吗? 为什么?

答 这话是错误的. 体系无体积变化的过程, 只是没有体积功, 但可以有非体积功, 如机械功、电功、表面功等, 因此体系还可能对环境做非体积功.

23. 理想气体向真空膨胀, 当一部分气体进入容器后, 余下的气体继续膨胀, 这个体积功如何计算?

答 图 1.2 是高教出版社发行的《物理化学资源库》中气体向真空中膨胀的示意图. 按照此图, 左边气体刚开始时, 一部分气体向右边真空膨胀, 外压为零, 而后来余下来的气体继续向右膨胀, 外压就不是零了, 这个体积功就不好计算了, 有人还提出用定积分来计算, 都是不对的, 实际上图 1.2 表示是有问题的. 错误在于把右边真空作为环境, 热力学关于体系与环境的定义中指出, 体系与环境都是有大量分子组成的, 真空不能作为环境或体系. 正确的做法是把左边的气体与右边的真空一起作为体系, 外部水等为环境, 气体向右边真空膨胀是体系内部的事, 与环境无关, 因此体积功为零.

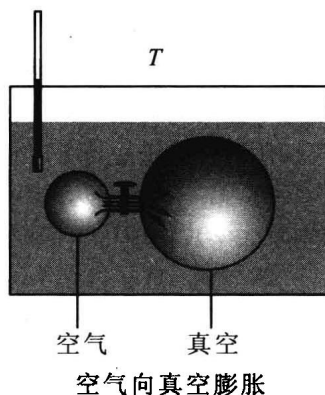


图 1.2

24. 等压条件下气体能膨胀或被压缩吗?

答 有人说, 等压条件  $p_{\text{气}} = p_{\text{外}}$ , 气体不能膨胀或压缩, 没有体积功. 这是个绝对静止的观点, 要有准静态观点, 似动非动观点, 若外压与气体压力相差一个无穷小量  $dp$ .

$$p_{\text{外}} = p - dp$$

$$\delta W = -p_{\text{外}} dV = -(p - dp)dV = -pdV + dpdV \approx -pdV$$

$$W = -p\Delta V$$

这里只有在等压条件下, 才能用  $p$  代替  $p_{\text{外}}$ . 因此等压条件下气体是可以膨胀或被压缩.

25.  $-p_{\text{外}} dV$  与  $-p_{\text{外}} \Delta V$  有何不同?  $-pV$  就是体积功, 该说法对吗?

答  $-p_{\text{外}} dV$  是极其微小的体积功.  $-p_{\text{外}} \Delta V$  是在指外压不变的过程体积功. 即在外压恒定下, 体系体积由  $V_1$  变化到  $V_2$  时的体积功.

$-pV$  不是体积功. 体积功  $-p_{\text{外}} dV$  是指在外压作用下体积发生变化时, 外压  $p_{\text{外}}$  与体积变化值 ( $dV$ ) 的乘积.  $V$  与  $dV$  是不同的, 前者是指体系的体积, 后者是体积的变化值, 有体积变化时才有体积功, 没有体积变化就没有体积功, 因此  $-pV$  不是体积功, 它只是一个能量因子. 但是, 在相变过程中, 如液体或固体气化或气体时, 气体的体积比液体或固体的体积大得多,

$$\Delta V = V_{\text{g}} - V_{(\text{液, 固})} \approx V_{\text{g}}$$

$$W = -p\Delta V \approx -pV_{\text{g}}$$