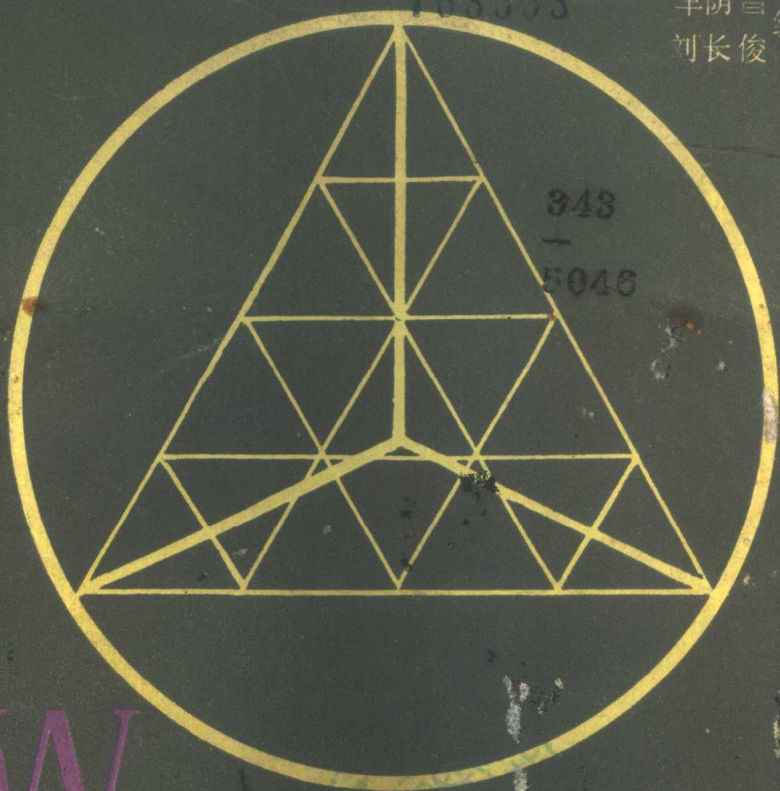


763553

车荫昌 编著
刘长俊



W

ULIHUAXUE SIBAIWEN

物理化学 400问

辽宁教育出版社

物 理 化 学 400 问

车 荫 昌 编 著
刘 长 俊

辽 宁 教 育 出 版 社

一 九 八 五 年 · 沈 阳

物理化学 400 问

车荫昌 刘长俊 编著

辽宁教育出版社出版 辽宁省新华书店发行
(沈阳市南京街6段1里2号) 朝阳六六七厂印刷

字数: 177,000 开本: $787 \times 1092 \frac{1}{2}$ 印张: 8 $\frac{1}{2}$
印数: 1—38,000

1985年6月第1版 1985年6月第1次印刷

责任编辑: 王常珠 王越男 封面设计: 吴江

统一书号: 7371·3 定价: 1.30 元

前 言

在物理化学中，有些概念比较抽象，许多公式在其导出和应用时，都有严格的条件，稍有不慎，就会弄错。这不仅给初学者带来困难，就是学过的人，在继续提高和应用过程中，也感到问题不少。

尽管国内已经出版了好几种物理化学例题和习题集，但他们都侧重在计算方面，而对解答疑难，澄清容易混淆的概念，纠正一些似是而非的理解和由于不注意条件所犯的错误等方面，却很少涉及。因此，我们根据多年来的教学经验和体会，自编了一些富有启发性、并有助于深入理解物理化学内容的思考题，还搜集了初学者常常提出的疑问和某些教科书上的一些思考题，汇成此册，并一一作了解答。对于教科书中已经讲得很明白的问题，本书一般不再收入。

本书的主要对象是正在学习物理化学或已经学过尚需要复习巩固并进一步加深理解的读者。由于水平有限，书中缺点和错误在所难免，有些问题的解答也未必是唯一的或最佳的，敬希读者不吝指正。

东北工学院梁英教副教授对本书提出过宝贵意见，在此表示衷心感谢。

编 者

1984年4月

目 录

第一章	热力学第一定律	1
第二章	热力学第二定律	36
第三章	溶液	83
第四章	相平衡	117
第五章	化学平衡	146
第六章	电化学	184
第七章	化学动力学	229
第八章	表面现象	254

第一章 热力学第一定律

1 什么是状态函数？它有什么特征？

答 在热力学中，把那些只与体系的状态有关的物理量称为状态函数。其特征是：

(1) 当体系有一确定的状态时，状态函数就有一确定的值。

(2) 若体系的状态发生变化，则状态函数也要变化，其变化值只由体系的始态和终态决定，与过程的途径无关。

(3) 当体系恢复原状态时，状态函数也恢复原来的值，即其变化值为零。

状态函数的这些特征可用数学语言表达如下：设 z 是体系的状态函数，它由其他两个热力学性质 x 和 y 所确定，即 $z = f(x, y)$ 。 z 的全微分为

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

若命 $M = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y$ ， $N = \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x$ ，则

$$dz = Mdx + Ndy$$

因为导数之值与求导的先后顺序无关，故有

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y \quad (1-1)$$

状态函数 z 必然具有 (1—1) 式的性质。全微分的积分与经过的途径无关

$$\int_{z_1}^{z_2} dz = z_2 - z_1 = \Delta z \quad (1-2)$$

因而可得

$$\oint dz = 0 \quad (1-3)$$

状态函数 z 必具有 (1—1)、(1—2) 和 (1—3) 式的性质。

2 体系的热力学性质、状态函数、状态参变数指的是同一个概念吗？

答 是的。体系的热力学性质就是状态函数。通常我们总是选择易于测定的性质作为独立变数，而把其他的热力学性质表示成这些独立变数的函数，故又称为状态参变数。例如，单组分体系的内能 U 是温度 T 和压强 P 的函数， $U = f(T, P)$ 。 U 是体系的热力学性质，是状态函数； T 、 P 是状态参变数。但 T 和 P 也是该体系的热力学性质，也是状态函数。

3 根据道尔顿分压定律，对任意组成的低压混合气体，其总压等于其中各组分的分压之和。由此可得出“压强具有加和性，压强是容量性质”。这个结论对吗？为什么？

答 此结论不对。状态一定时，气体各处的压强都具有相同的值，与气体的量无关。这就是说，气体的总压强并不是气体中各部分的压强之和。所以，压强不具有加和性，它是强度性质而不是容量性质。

低压混合气体中某一组分 i 的分压 P_i 并不是该混合气体

中某一部分的压强，而是在同一温度下 i 组分单独占有该混合气体的体积时所产生的压强。道尔顿分压定律中， $P = \sum P_i$ ，代表总压 P 与分压的关系， $\sum P_i$ 是各组分的分压之和，并不是混合气体中各部分的压强之和。

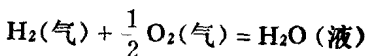
在考察体系的性质有无加和性时，一定要注意，加和性是指整体和部分之间的关系。本题中所犯的错误的把混合气体的压强 P 与各组分的分压 P_i 之间的关系误认为是整体和部分之间的关系。

4 下列两个过程都是循环过程吗？

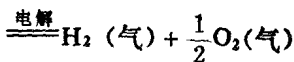
(1) 氢与氧结合成水，然后再电解生成氢和氧。

(2) 金属铜在试管中加热氧化成 CuO ，然后再通入氢气，使 CuO 还原为金属铜。（以铜为体系和以铜加氧为体系有何不同？）

答 过程 (1) 可表示为



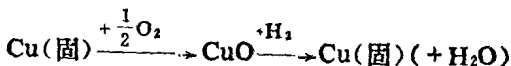
(始态)



(终态)

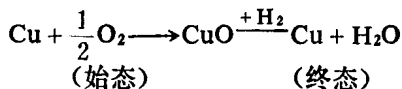
如始态和终态的温度，压力都相同，则为循环过程。若始态和终态的温度或压力不同，尽管体系的化学组成都是氢和氧，仍不能看成是循环过程。

过程 (2) 若以铜为体系，则可表示为



· 若始态和终态温度相同，则为循环过程。

若以铜加氧作为体系，则过程可表示为



始态和终态不同，当然不是循环过程。

5 可逆过程的特征是什么？它和不可逆过程的根本区别在哪里？

答 可逆过程的特征是：

(1) 体系与环境之间的强度性质相差无限小，过程进行得无限缓慢。过程的每一小步，体系都无限接近平衡态。即整个过程是由无限多个十分接近平衡的状态所组成的。这个过程就是热力学平衡过程，或称准静态过程。

(2) 过程可以随时沿原途径相反的方向进行，使逆过程的每一小步，体系都能恢复原状，环境中不留下任何变化。也就是说，当沿着与原来方向相反的途径进行时，体系及环境在过程中的每一步的状态都是原来正向进行时状态的重演。因此，只有无摩擦的准静态过程才能是可逆过程。

(3) 可逆过程中，体系能作出最大功。

可逆过程与不可逆过程的根本区别在于体系复原时，在环境中是否留下永久变化。留下者为不可逆过程。

6 可逆过程和循环过程是否相同？

答 不同。可逆过程中，体系的始态和终态不一定相同。可逆过程不一定是循环过程。循环过程的始态和终态必定相同，但过程中的每一小步不一定是符合可逆过程要求的。循环过程不一定就是可逆过程。只有当可逆过程的始态

和终态相同时（例如卡诺循环），才会有可逆的循环过程。

7 在热力学中，状态指的是平衡态。过程是指状态发生变化，平衡遭到破坏。这是两种互相矛盾的情况。可逆过程本身是一个过程，但其每一小步又都可视为平衡态，这岂不自相矛盾？

答 状态和过程，的确是互相矛盾的两种情况，不可能同时兼有。但可逆过程是从极限情况来考虑问题的：内外强度性质相差无限小；过程进行得无限缓慢；每一小步都无限接近平衡态。在这种极限情况下，就把过程和平衡态统一起来了。所以，这不是自相矛盾，而是矛盾的统一。

8 既然可逆过程实际上并不存在，为什么在热力学中还要引入这个概念？它有什么重要意义？

答 可逆过程是热力学中最基本、最重要的理论概念之一。可以毫不夸大地说，如果不掌握可逆过程这个概念，就在根本上不懂得热力学。上题已经指出，可逆过程就是过程和平衡态这一对矛盾的统一。下面再进一步说明引入可逆过程这个概念的必要性及其重要意义。

用热力学方法研究和解决实际问题时，经常要计算某过程中体系状态函数的变化值。但在实际发生的不可逆过程中，体系的状态函数不具有单值性。例如，气缸中的气体被下降的活塞压缩时（见图1），气体的密度和压强都是不均匀的。靠近活塞下面的气体，其密度和压强都较气体内部为大。这时气体处于不平衡状态，那么，用哪一部分的压强来代表该气体的压强呢？这是无法回答的。如果采用可逆压

缩，则有充分的时间使气体各部分的密度、压强均匀。这样，气体的密度和压强才具有单值性。这就是说，只有在可逆条件下，体系的状态函数才具有确定值，从而才有可能计算出过程中状态函数的变化值。对于不可逆的实际过程，我们可以在与此实际过程相同的始态和终态之间设计一个(或几个)可逆过程。计算出此可逆过程状态函数的变化值，就可得到此实际过程状态函数的变化值。



图 1

可逆过程这个概念，对讨论热力学第二定律极为重要。路易斯对热力学第二定律的说法是，实际发生的过程都是不可逆的。热力学第二定律的其他各种说法都采用这样一种形式：对于挑选的某一个不可逆过程，指明它的不可逆性。例如，开尔文说法，不可能从单一热源吸热使之完全变为功而不产生其他影响。这种说法指明了摩擦生热的不可逆性。克劳修斯说法：不可能把热从低温物体传到高温物体而不引起其他变化。这种说法指出了热传导过程的不可逆性。可见，如果不引入可逆过程这个概念，就不可能深入理解热力学第二定律。

许多热力学公式的推导，都离不开可逆过程这个基本概念。在热力学第一定律的表达式 $dU = \delta Q - \delta W$ 中， δQ ， δW 都不是全微分。这给推导公式和计算问题带来许多困难。正是由于引入可逆过程的概念，才可以使用 PdV 代替 δW ，才可能使热力学第二定律数学表达式 $dS \geq \delta Q/T$ 取等号，并将 $TdS = \delta Q$ 代入 $dU = \delta Q - PdV$ 式中，从而得到热力学第一、二

定律的联合式（全微分表达式）

$$dU = TdS - PdV$$

热力学中许多有用的关系式（如 $dG = -SdT + VdP$, $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$, ...），都是由此联合式导出的。它们的基本前提就是可逆过程。

物理化学中所涉及到的热力学就是可逆过程的热力学。尽管实际上并不存在可逆过程，但在热力学中进行理论处理时，总是离不开可逆过程的。

9 如何判断一个已经进行的过程是可逆过程？

答 只要将此过程沿着原来进行的途径反方向进行，如果体系及环境在逆过程中每一小步的状态都是正向进行时的重演，即体系和环境在每一小步都能恢复原状态而不留下任何变化，则此过程就是可逆的。否则就是不可逆的。

10 可逆化学反应是否就是可逆过程？

答 不一定是，要具体分析。可逆化学反应只具备了逆向进行时，体系可以恢复原状态这个条件，但环境是否恢复原状态，就要具体分析。例如，蓄电池充电和放电时，其电池反应是可逆的化学反应。但由于充电时需要的外加电压大于放电时电池的工作电压，结果在环境中留下变化（一部分电能转变为热了），故仍属不可逆过程。只有满足可逆条件的可逆化学反应（例如范特荷夫平衡箱中的反应），才是可逆过程。

11 下列过程（见图2）是否可逆过程？

（1）图2（a）中，抽去中间隔板。

(2) 图 2(b) 中, 活塞无重量, 与气缸无摩擦, 用小钉卡住。依次从下而上地拔出这些小钉 (若小钉间距为无限小), 活塞逐渐上移, 气体缓慢膨胀。

(3) 图 2(c) 中, 活塞与气缸之间无摩擦, 设细砂重量为无限小, 一粒一粒地将细砂取走。

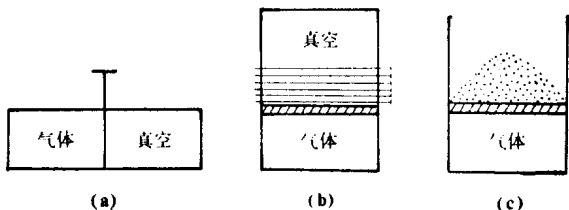


图 2

答 过程 (1) 是气体向真空自由膨胀, 显然是不可逆过程。

过程 (2), 在每抽出一根小钉时, 气体体积增加无限小, 活塞又无重量, 很象可逆过程。但若将此过程逆向进行时, 要消耗压缩功, 这就给环境留下变化。所以仍然是不可逆的。

过程 (3) 的活塞是有重量的, 但与气缸无摩擦, 所以逆向进行时, 体系和环境 (活塞和细粉) 均可恢复原状态而不留下变化, 可视为可逆过程。

12 “功、热、内能都是能量, 他们的性质相同。” 这种说法对吗? 为什么?

答 不对。因为功和热是封闭体系的状态发生变化时与环境交换能量的两种方式, 是过程中所传递的能量, 不是

体系的性质。而内能是体系内部的总能量，是体系的性质。我们只能说，体系在某一状态时，具有多少内能，但不能说体系具有多少功、多少热。只有在某一过程中才能说体系与环境交换了多少功、多少热。所以功和热的性质与内能是有所不同的。

13 在真空绝热箱中，有互相接触的两个导体（见图3），热量 Q 自温度为 T_1 的物体传到温度为 T_2 的物体。若：

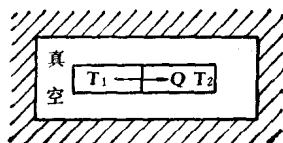


图3

- (1) 指定 T_1 物体为体系。
- (2) 指定 T_2 物体为体系。
- (3) 指定 T_1 物体和 T_2 物体为体系。

分别指出体系的类型和过程中热量 Q 的符号。

答 (1) 为封闭体系， $Q < 0$ 。

(2) 为封闭体系， $Q > 0$ 。

(3) 为隔离体系， $Q = 0$ 。

14 下面几种说法是否正确？说明理由。

- (1) 物体温度越高，其热量越多。
- (2) 物体温度越高，其热能越大。
- (3) 物体温度越高，其内能越大。

答 前两种说法不对。热不是状态函数，而是当体系与环境的温度不同时所引起的能量交换形式。热是传递过程的能量。对某一状态而言是没有热的概念的。只有第三种说法是对的。前两种说法的错误在于把热看成是体系的性质。

15 根据绝热过程 $\delta Q = 0$ 的特征，可否得出 $Q =$ 恒量的

结论？在绝热过程中，体系与环境之间还有没有能量交换？

答 $Q = \text{恒量}$ 的含意是：体系与环境交换的热量保持不变。绝热过程是指体系与环境之间没有热交换的过程，故不能由 $\delta Q = 0$ 得出 $Q = \text{恒量}$ 的结论。

在绝热过程中，体系与环境之间仍有能量交换，其交换形式为功。若体系对环境作功，则其内能下降， $-\Delta U = W$ ；若环境对体系作功，则体系的内能增加， $\Delta U = -W$ 。

16 “凡是体系的温度升高，就一定要吸热；温度不变时，则体系不吸热，也不放热。”这种说法全面吗？举例说明。

答 这种说法不全面。例如，发生放热反应（如燃烧反应）时，反应体系温度往往要升高，但并不吸热。气体快速压缩时，其温度也要升高，但并不吸热。纯物质发生等温相变时（例如在 0°C 时，水变成冰），体系温度不变，但却要吸热或放热。这些例子都与题中的说法相矛盾。只有在不发生化学反应，没有相变化，以及体系和环境之间互不作功（即只有热交换）的情况下，题中的说法才成立。

17 在气体膨胀功的计算式 $W = \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{环}} dV$ 中，为什么要用环境的压强 $P_{\text{环}}$ ？在什么情况下用体系的压强 p ？

答 气体膨胀时要反抗外压 $P_{\text{环}}$ 作功，所以在计算气体传给环境的膨胀功（或体积功）的公式中要用环境施加给气体的压强 $P_{\text{环}}$ 。当气体可逆膨胀时，气体的压强 P 与环境施加给气体的压强 $P_{\text{环}}$ 只相差无限小，故可用 P 代替 $P_{\text{环}}$ ，即 $W = \int_{V_1}^{V_2} P dV$ 。

18 $P_{\text{环}}dV$, $P_{\text{环}}\Delta V$, PdV , $\int P_{\text{环}}dV$, $\int PdV$ 的物理意义和适用条件是什么? 各有什么区别?

答 这些符号都是体积功(或称膨胀功)的表达式, 在不同的条件下, 各有其不同的含意。

$P_{\text{环}}dV$ 是体系的体积变化为无限小 dV 时对环境所作的微体积功。

$P_{\text{环}}\Delta V$ 是当环境压强 $P_{\text{环}}$ 恒定, 体系的体积变化为 $\Delta V(=V_2-V_1)$ 时对环境作的体积功。它用于恒外压过程。

PdV 是体系的体积改变无限小 dV 时对环境作出的最大微体积功, 即可逆微体积功。它适用于可逆过程和恒压过程。

$\int P_{\text{环}}dV$ 是当环境压强随体系的体积连续变化时, 计算体系所作体积功的普遍式。

$\int PdV$ 是可逆过程的体积功(最大体积功)的表达式。

19 VdP 是体积功吗? PV 是体积功吗? 为什么纯物质由液态变成气态时常用 $PV_{\text{气}}$ 来代表体积功?

答 VdP 不是体积功。 PV 也不是体积功。 PV 具有功的单位。 PV 是体系的性质。

当体系由液态变为气态时, 体积功为

$$W = P(V_{\text{气}} - V_{\text{液}})$$

$V_{\text{气}}$, $V_{\text{液}}$ 分别代表气态和液态的体积。因为 $V_{\text{气}} \gg V_{\text{液}}$, 在上式中可将 $V_{\text{液}}$ 忽略不计, 即

$$W \approx PV_{\text{气}}$$

故常用 $PV_{\text{气}}$ 来近似代表体系由液态变为气态过程的体积功。但要注意, $PV_{\text{气}}$ 只是在数值上近似等于此气化过程的体积

功，而在物理意义上却不能理解为体积功。

20 理想气体向真空膨胀（自由膨胀），当气体有一部分进入真空容器后，余下的气体继续膨胀时，就要对它（指先进入真空容器的气体）做功，此膨胀功等于零吗？

答 这里涉及到体系和环境的划分问题。若将余下的气体作为体系（这是个敞开体系），已经进入到真空容器的气体作为环境，则余下的气体继续向真空容器膨胀就要克服逐渐增加的环境压力。此环境压强就是已进入真空容器内的气体所具有的压强。这时，膨胀功不等于零。

但若将全部气体作为体系（封闭体系），则膨胀功就是零。

21 证明理想气体绝热可逆过程的体积功可用下式表示：

$$W = \frac{1}{\gamma - 1} (P_1 V_1 - P_2 V_2)$$

其中 $\gamma = C_P / C_V$

证 理想气体绝热可逆过程方程式为

$$pV^\gamma = K$$

K 是常数。该过程的体积功为

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{K}{V^\gamma} dV = \frac{1}{1-\gamma} \left(\frac{KV_2}{V_2^\gamma} - \frac{KV_1}{V_1^\gamma} \right)$$

将 $p = K/V^\gamma$ 代入上式，得

$$W = \frac{1}{1-\gamma} (P_2 V_2 - P_1 V_1) = \frac{1}{\gamma-1} (P_1 V_1 - P_2 V_2)。$$

22 热力学第一定律的数学式为 $Q = \Delta U + W$ ，有时又写成 $Q = \Delta U + \int p dV$ 。这两种写法是否完全等效？