

物理化学 疑难解析

范崇正 杭瑚 蒋淮渭

267
267



江苏科学技术出版社

9403638

范崇正 杭瑚 蒋淮渭



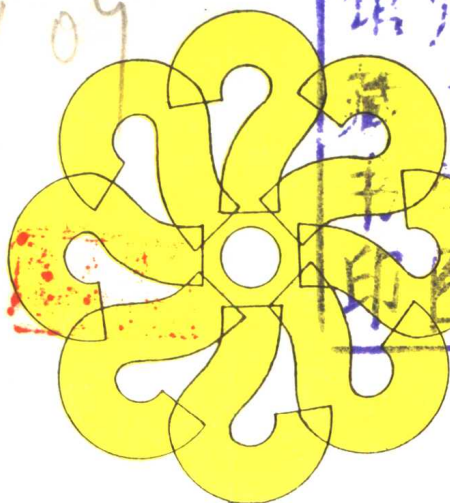
9403638

物理化学 疑难解析 267

064-44

109

福州大学
图书馆
印图



江苏科学技术出版社

(苏)新登字第 002 号

物理化学疑难解析 267

范崇正 杭璐 蒋淮渭

出版发行：江苏科学技术出版社

经 销：江苏省新华书店

印 刷：常熟市印刷二厂

开本 787×1092 毫米 1/32 印张 14.375 插页2 字数 303,000

1993 年 5 月第 1 版 1993 年 5 月第 1 次印刷

印数 1—3,000 册

ISBN 7—5345—1563—7

O·96

定价：6.70 元

责任编辑 黄元森

我社图书如有印装质量问题，可随时向承印厂调换

前 言

凡是学过“物理化学”的学生一般认为这门课比较难学，普遍反映学过之后不能顺利做题，因此加强对“物理化学”课的辅导和答疑应该是教学中重要的一环。

本书根据编者多年教学经验编写而成，共 267 道题目，书中材料选自学生普遍存在的疑问中的较典型者。解疑从基本概念入手，力求深入浅出，富有启发性。选列的部分计算题着眼于分析解题思路，并给出不同解法以扩展读者视野，能触类旁通，举一反三。书中材料在多届学生中使用，反映较好。

为方便查阅，在每章的开头列有“质疑概要”（括号内数字指题号）；在每章结尾列出一些练习题并附答案。

在编写过程中得到了本校有关教师的帮助，并承张桂秋同志审阅，也采用了一些国内外书籍中的部分题目，谨此致谢。本书第七章由蒋淮渭编写，第六、八、九章由杭瑚编写，第一、二、三、四、五、十章由范崇正编写。限于时间及水平，错误之处难免，望读者不吝指正。

编 者

1991 年 6 月于中国科学技术大学

目 录

第一章 热力学体系与状态(第 1~20 题)	1
一、体系·环境·界面	1
二、状态与状态函数	5
三、状态函数的数学性质	10
练习题	17
第二章 热力学第一定律(第 21~46 题)	28
一、内能·热·功	29
二、过程·途径·可逆途径	32
三、焓	36
四、热力学第一定律对气体的应用	39
五、热化学	53
练习题	57
第三章 热力学第二定律(第 47~86 题)	70
一、对热力学第二定律的正确理解	71
二、熵是状态函数	74
三、熵增加原理	77
四、熵变计算	83
五、热力学状态函数的再认识	91
六、正确认识自由能函数	96
七、热力学判据的一致性	101
八、状态函数之间的运算	105
练习题	114

第四章	化学势(第 87~120 题)	130
	一、化学势与偏摩尔量	131
	二、相变化与化学变化的判据	135
	三、各种化学势的表达式	140
	四、稀溶液与理想溶液	147
	五、非理想溶液的活度	152
	六、其他方法计算活度系数	159
	七、对化学势的进一步认识	163
	练习题	171
第五章	相平衡(第 121~147 题)	177
	一、相·组分·相律	177
	二、单组分体系	182
	三、二组分体系	195
	四、三组分体系	205
	练习题	208
第六章	化学平衡(第 148~178 题)	218
	一、化学反应的摩尔吉布斯自由能变	219
	二、化学反应的平衡常数	226
	三、化学平衡的移动	242
	四、同时平衡	252
	五、Le Chatelier 原理·热力学第三定律	254
	练习题	258
第七章	统计热力学(第 179~187 题)	267
	一、基本假设与配分函数	267
	二、经典热力学与统计的关系	287
	练习题	306
第八章	化学动力学(第 188~217 题)	309

一、基本概念	310
二、动力学参数的测定·具有简单级数的反应	315
三、化学松弛法·典型复杂反应	329
四、温度对反应速率的影响	335
五、化学反应机理	341
六、反应速率理论	349
七、溶液反应·光化学反应	352
练习题	355
第九章 电化学(第 218~245 题)	365
一、电解质溶液	366
二、氧化还原与电池反应	374
三、电极与电极电势	376
四、电池的热效应·电池电动势	382
五、浓差电池	386
六、电极极化与电化学腐蚀	390
练习题	396
第十章 表面与胶体(第 246~267 题)	404
一、表面张力	405
二、固体表面的吸附	411
三、胶体分散系	415
练习题	423

第一章 热力学体系与状态

质 疑 概 要

- 您认为真空空间能作为热力学体系吗？(1)
- 如果一个气体体系分成压力不等的两部分，当这两部分气体混合时是否做了功？(3)
- 既然理想气体的内能和焓都仅是温度的函数，能否认为理想气体的状态仅由一个变量即可确定？(7)
- 在温度相等的水和冰水混合物中分别滴加一滴浓硫酸，两者的温度变化相同吗？(10)
- 若在一个高 3m 的反应釜中充满液体，能认为釜中各点的压力都相同吗？(12)
- 恒压与恒外压是否等价？(13)
- 平衡态热力学能应用于亚稳平衡态或流动体系稳定态吗？(16)
- 工业用锅炉的烟囱应该多高？(17)
- TNT 火药在爆炸时能产生多大压力？(18)

一、体系·环境·界面

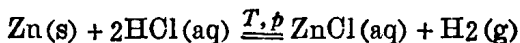
注：括号内数字指题号。

1. 能否选取真空空间作为热力学体系?

答: 一个课题的研究对象, 就是该课题的体系。一般说来, 体系是物质世界中一个有限的宏观部分。单独选取真空空间作为体系没有实际意义。但是, 在处理某些问题时, 体系内可以包括一部分真空空间(见题 38 及题 78)。

傅鹰先生这样描述体系与环境: “为明确讨论的对象, 我们将所注意的一部分物质或空间与其余的物质或空间分开(可以是实际的, 也可以是想像的)。这部分叫作体系, 其余的叫作环境。”

2. 容器中进行如下化学反应:



这是什么体系? 界面在什么位置?

答: 按照质量守恒定律, 上述反应应属于封闭体系。如果是恒温恒压的封闭体系, 反应过程中不断产生的氢气就应始终包含在界面之内, 所以界面应不断扩大。

如果所设想的界面停留在容器中液体的表面不动, 则在恒温恒压下, 氢气必将穿过此界面而逸出, 这时的反应体系就为开放体系。

由此可见明确界面位置对于选取体系的重要性。由此例还可看出, 在封闭体系中也是可以进行各种物理或化学变化的, 但在变化中体系的总质量不变。也就是说: “封闭体系”是建立在质量守恒定律上的一个概念。

如果上述反应不是在恒温恒压下进行, 而是在一个恒容、绝热、不透光、不导电的容器中进行, 这就是一个隔离体系。

对同一问题, 限定不同的条件, 体系的性质就不相同。即选择体系有一定的任意性。值得注意的是, 体系的性质一旦

选定,在处理问题的过程中就不能更动,否则会出现矛盾(见题 34)。

3. 将两种不同气体分装在同一汽缸的两个气室内,二气室之间有隔板隔开。左气室中气体的状态为 $V = 20\text{ml}$, $T = 273\text{K}$, $p = 101.3\text{kPa}$; 右气室中的气体状态为 $V = 30\text{ml}$, $T = 303\text{K}$, $p = 303.9\text{kPa}$ 。现将二气室之间的隔板抽掉使两种气体混合。若以整个汽缸中的气体为体系的话,则此过程中做功为多少?传热为多少?内能改变量为多少?

答:做功、传热及内能改变量均为零。

“界面”的概念有两重意义:

(1) 界面是体系与环境的边界,如题 1 和题 2 所示;

(2) 热力学中的做功 W 与吸热 Q 都是指体系与环境之间,通过界面所传递的那部分能量。在界面以内,体系的各部分之间所进行的能量传递不计入 W 和 Q 之中。所以本题中的 W 、 Q 和 ΔU 均为零。

如果本题所选体系为左气室或右气室中的气体,则 W 、 Q 和 ΔU 均不会为零。

4. 理想气体向真空膨胀。当一部分气体进入真空容器后,余下的气体继续膨胀时所做的功是大于零,小于零,还是等于零?

答:若选余下的气体为体系,则其继续膨胀做功时, $W > 0$ 。

若选最后进入真空容器的全部理想气体为体系,则在膨胀过程中一部分气体对另一部分气体做功只是在界面内的体系中进行,故 $W = 0$ 。

应当承认,在本题中,当一部分气体进入真空容器后,余下的气体继续膨胀时,是对前一部分气体做了功的。只是若以最后进入真空容器的全部气体作为体系的话,则这种功的传递仅是在体系中的各部分之间进行,未通过界面,故未对体系与环境的能量交换作出贡献,不计入 W 中,所以, $W=0$ 。

为了更形象地说明这类问题,我们可以作这样一个比喻:

如果以一个家庭的院墙所包括的范围作为体系的话,那末这一圈院墙就是界面。家庭中兄弟二人正在打架,拳脚相加,自然互相都是做了一些功的($W = \int f \cdot dl$)。但是这种院墙内发生的事一般无人过问,这种功也无人去计算。

如果兄弟二人跨出院墙打进了邻居家,这时有关部门就要出面干预,热力学也要来计算“做功”、“传热”的多少了。

如兄弟因不和而分家,在原来的院墙范围内又建起一道隔墙而变为两家(体系)了。此后,二人隔墙再战的话,也要计算“功”和“热”的传递。

由上述可见,热力学十分关心明确界面的位置,确定体系的性质,以及体系与环境之间的关系。

5. 一个爆炸反应体系是属于绝热体系,还是属于孤立体系?

答:绝热体系是指与环境完全没有热交换的体系。由于实际上没有完全绝热的材料存在,所以绝热体系只能是一种理想状况。实践中常把进行得很快而来不及与环境充分进行热交换的变化体系称为绝热体系,如爆炸反应体系、恒外压膨胀等。

孤立体系是指完全不受环境影响的体系(既没有物质交换也没有能量交换)。当然,这也仅是一种理想的情况,实际

上并不存在，而且也没有研究价值。实践中常把受环境影响很小的体系近似看作孤立体系，如体系的自由膨胀等。

爆炸反应体系属于绝热体系，但不属于孤立体系，因为爆炸反应常伴随着光能的传递。

值得指出的是，如果某体系本身并不是孤立体系，但若将该体系与对其有影响的那一部分环境加在一起，用一个新的界面包括起来，则此新的体系即可看作孤立体系。这是热力学较常采用的一种处理问题的方法（见题 78 及题 79）。

二. 状态与状态函数

6. 在题 3 中，若以左气室中的气体为体系，体系的初态是什么？若以整个汽缸中的气体为体系，则体系的初态是什么？

答：若以左气室中的气体为体系，体系的初态为 $V = 20\text{ml}$, $T = 273\text{K}$, $p = 101.3\text{kPa}$ 。此时，体系中各部分的温度和压力都均匀一致，称为“达到了平衡态”或称为“处在一个确定的状态”。

若选整个汽缸中的气体为体系的话，则体系的初态分为两部分。其中每一部分都已分别达到平衡，但各部分的平衡条件不同。此种情况称体系处于“隔离平衡态”。

如果整个体系处于同一状态，则此状态与其状态图上的某一确定的实点相对应；如果体系是处于隔离平衡态，说明体系中各部分的强度性质还未达到均匀一致，此时在其状态图上则找不到一个实点与之相对应。

7. 理想气体的内能 U 及焓 H 都仅仅是温度的函数。这

是否说明，理想气体的状态仅用一个变量——温度 T 即可确定？

答：状态是体系所具有的各种物理性质的总和。当体系处于某一确定状态时，它所具有的一系列物理性质都具有完全确定的数值。这些性质是体系状态的函数，随着体系状态的变化而变化，故称之为状态函数（或状态变量）。反之，如果体系的一系列状态函数都已确定不变，则体系的状态也就被唯一地确定了。

描述一个体系的物理量是很多的，但确定一个体系的状态并不需要测定所有的状态函数，因为各状态函数之间是存在内在联系的。一个体系中只要有几个状态函数确定了，其他各状态函数也就被确定了，于是体系的状态也就确定了。

但是，一个状态函数不能确定体系的状态。对于一个最简单的体系，即化学组成不变、单相、各向同性的封闭体系，确定其状态需要两个状态函数。对于更复杂的体系，则需要更多的状态函数才能确定其状态。此称多变量公理。

理想气体的内能及焓都仅为温度的函数 $U = U(T)$, $H = H(T)$ ，这是一个特例。理想气体只是一个理想的抽象，是实际气体在压力趋于零时的极限状况，并不真实存在。但是，要描述理想气体的一个状态，除温度外，还需要有另一状态函数如体积 V 或压力 p 等方可确定。所以不能认为理想气体的状态是单变量函数。

8. 体系的同一状态能否具有不同的体积？体系的不同状态能否具有相同的体积？体系的状态改变了，是否其所有的状态函数都要发生变化？体系的某一状态函数改变了，是否其状态必定发生变化？

答：根据多变量公理以及状态函数的单值性，体系的同一状态不能具有不同的体积；体系的不同状态可以具有相同的体积。体系的状态改变了，其所有的状态函数不一定都要发生变化；但体系的某一状态函数改变了，其状态必定发生变化。

9. 如果物体 A 分别与物体 B 、 C 达到温度一致，则物体 B 与 C 是否达到热平衡？

答：温度是一种状态函数，是强度性质。温度是体系中大量微观粒子无规则运动的平均动能大小的宏观量度。当两个温度不同的物体相接触时，热量就会自发从高温物体不断传递给低温物体。经过一段时间之后，两个物体内的微观粒子热运动的平均动能终会趋于一致，即具有相同的温度，此时称这两个物体达到了热平衡。

如果物体 A 的温度分别与物体 B 及物体 C 达到一致，说明物体 B 和 C 中的微观粒子的平均动能亦相等，即也达到了热平衡，具有相同的温度。这一结论称为热力学第零定律。只有有了第零定律，才使得运用温度计作为测量各种体系冷热程度的参比标准成为可能。所以热力学第零定律是一条更为基本的定律。

10. 假设烧杯 A 中盛有较多量的水，温度为 0°C ；烧杯 B 中盛有总质量与烧杯 A 中的水相同的冰水混合物，温度亦为 0°C ，其中冰和水的质量各占其半。现在在二烧杯中分别滴入质量相等的少量 0°C 的浓 H_2SO_4 ，假设没有热量损失，则二烧杯中的温度将如何变化？

答：众所周知，浓硫酸滴入水中会放出大量溶解热，这些热量被水吸收后温度即升高，所以烧杯 A 中温度将上升。

当浓硫酸滴入冰水混合物时也会放出溶解热，这些热量被冰吸收而使冰融化成水。由于冰的吸热融化速度要比浓硫酸的溶解速度慢，所以，如果在烧杯 B 中事先插入一个水银温度计并不断进行搅拌的话，在浓硫酸滴入烧杯 B 后的最初阶段，可见温度计的水银柱上升。随着冰的不断融化吸收相变潜热，在水银柱达到一极高点后又会下降。另一方面，由于杯中加入了硫酸，会使水的冰点降低，所以部分 0°C 的冰会进一步融化成水而吸收潜热，使杯中温度进一步降低。最后，当杯中剩余的冰和硫酸的水溶液完全达到热平衡时，温度计水银柱的高度会停留在低于 0°C 的某一点上，这就是终态的温度。

所以，此题的答案应该是：烧杯 A 中的温度将上升，而烧杯 B 中的温度将下降。

值得注意的是，烧杯 B 中的体系在始态时（硫酸未加入之前），冰水是达成热平衡的，温度为 0°C ，是一个确定的状态；终态时，剩余的冰与硫酸的水溶液也达成热平衡，温度为低于零度的某值，也是一个确定的状态。但在变化过程中，由于冰的融化及固体冰块中的热量传递都需要一定时间才能达到平衡，所以体系内各部分的温度、浓度都在不断改变，体系并非处在平衡状态。既然没有确定的状态，则状态函数——温度就没有确定的数值。所以，在变化过程中不能说明温度是升高还是降低，而只能说从观察的现象看，温度计的水银柱是上升还是下降。

通过对此题的分析，应能进一步体会“状态”（或称“平衡态”、“定态”）以及“状态函数”（或称“物理性质”、“物理量”、“状态变量”）的确切含意。

关于冰点降低的原理请参看第五章的有关部分。

11. 某体系可以从状态 B 变化到状态 A , 也可以从状态 C 变化到状态 A 。这两种状态 A 以及各状态函数在此两种状态 A 的数值是否都完全相同?

答: 完全相同。状态及状态函数都只与体系的某一现实状况有关, 而与这种状况是由哪一个初始状态变化而来, 以及这种状况将向哪一个状态变化而去无关; 与变化的途径以及变化的时间长短亦无关。当体系从某一状态出发, 经历了若干步骤又变回到原来状态时, 所有的状态函数也就都恢复到了原来的数值。

12. 在一个多相共存的体系中, 体系的压力指的是什么?

答: 压力是体系的一种强度性质, 是体系中大量微观粒子无规则运动的动量大小的宏观量度。

一般而论, 如果体系中仅有气相物质, 则体系的压力即指各气体分压的总和; 如果体系仅有凝聚相 (包括液相和固相), 则体系的压力即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, 则体系的压力即为其中气相物质的总压力。

有人可能会问: 由物理力学得知, 在液体或固体内部, 不同高度上的压力有明显差别。上述确定体系压力的方法, 是否过于笼统而不够精确?

经典热力学在考虑有限的宏观体系的压力时, 一般都忽略外界重力场的影响。除此之外, 其他外场如电磁场、离心力场等的影响也被忽略。通常情况下, 这种忽略所造成的误差都在允许范围之内, 却可以大大简化计算。

但是, 如果对于某一课题, 外场的影响已大到不可忽略的程度时, 也须将此影响计算在内。

13. 体系的压力与环境的压力有何关系?

答: 体系的压力 $p_{\text{体}}$ 与环境的压力 $p_{\text{外}}$ 是两个不同的概念, 相互有联系也有区别, 应予正确区分。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, 体系的压力与外压相等, 即

$$p_{\text{体}} = p_{\text{外}} (\text{单位为 } \text{N} \cdot \text{m}^{-2}, \text{ 或称为 Pa})$$

例如实验室中的凝聚相体系, 若放在开口容器中, 则体系的压力就等于实验室中的大气压。所以, 恒压一定要有恒外压的条件作保证; 而恒外压却不一定恒压。

三、状态函数的数学性质

14. 以双变量体系为例, 如何证明状态函数的尤拉关系与归一化关系是等价的?

答: 状态函数是一类十分简单、归整的函数。它是单值、连续、可微的。

在一个体系中, 各状态函数之间都有其内在的联系。对于简单的体系, 其内在联系可以写成显函数的数学关系式, 称为此体系的状态方程式, 如:

$$\text{理想气体: } pV = nRT$$

范德华气体: $\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$ 等等。但对于较复杂的体系, 其函数关系也很复杂, 往往写不出简单明了的数学关系式, 只能笼统地写成函数方程。如对于双变量的封闭体系, 有

$$F(x, y, z) = 0$$

或写成

$$x = X(y, z)$$