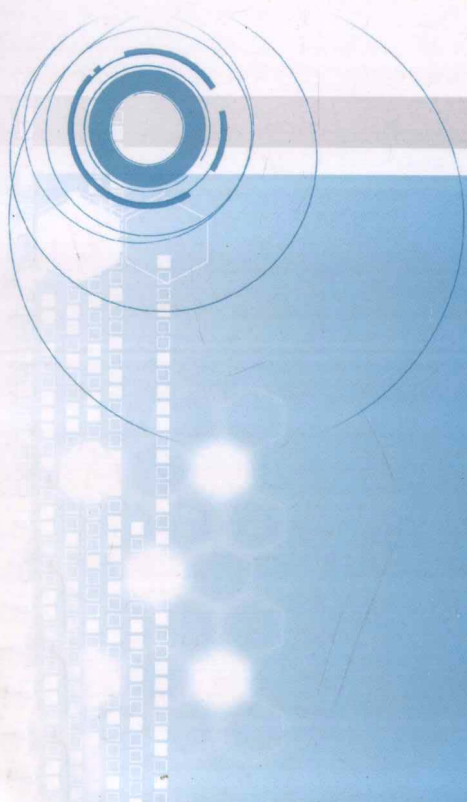


物理化学 学习与解题指南

(第二版)

郭 林 王凯平 主 编
潘育方 沈雪松 副主编



华中科技大学出版社
<http://www.hustp.com>

物理化学学习与解题指南

(第二版)

主 编 郭 林 王凯平
副主编 潘育方 沈雪松
编 者 (以姓氏笔画为序)

王凯平	沈雪松	汪继红
杨尚君	辛 懋	吴文娟
张 荣	罗三来	郭 林
胡明慧	秦雪莲	雷 彤
潘育方		

华中科技大学出版社
中国·武汉

图书在版编目(CIP)数据

物理化学学习与解题指南(第二版)/郭 林 王凯平 主编. —武汉:华中科技大学出版社,2008 年 11 月

ISBN 978-7-5609-3389-4

I. 物… II. ①郭… ②王… III. 物理化学-医学院校-教学参考资料 IV. O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 173794 号

物理化学学习与解题指南(第二版)

郭 林 王凯平 主编

责任编辑:胡章成

封面设计:潘 群

责任校对:周 娟

责任监印:周治超

出版发行:华中科技大学出版社(中国·武汉)

武昌喻家山 邮编:430074 电话:(027)87557437

录 排:华中科技大学惠友文印中心

印 刷:华中科技大学印刷厂

开本:710mm×1000mm 1/16

印张:23.75

字数:467 000

版次:2008 年 11 月第 2 版

印次:2008 年 11 月第 3 次印刷

定价:35.00 元

ISBN 978-7-5609-3389-4/O · 349

(本书若有印装质量问题,请向出版社发行部调换)

前 言

物理化学是药学专业及医学专业七年制的一门重要基础课。物理化学的基本概念比较抽象,公式特别多,而且在公式的推导及应用时,都有各种严格的限制条件,稍不注意,就会出错,这就使学生学习时感到困难。

本书与侯新朴主编的《物理化学》(人民卫生出版社,第六版)章序相同,本书的内容由各章的重点提要、例题解析、习题和参考答案四部分组成。

重点提要是根据我们多年的教学经验和体会编写而成的;例题解析是从现行教科书中精心挑选出来的,题型多样(包括填空题、问答题、判断题、选择题、计算题、证明题等),题目具有典型性、代表性。

对于初学物理化学的学生或已经学过尚需复习、巩固并进一步加深理解的读者,研读本书后,定能增强信心,找到学习物理化学的方法和解题技巧。

本书由华中科技大学同济医学院药学院、广东药学院、桂林医学院三所院校共同编写。参编者有郭林、王凯平、汪继红、杨尚君、胡明慧、潘育方、吴文娟、雷彤、罗三来、张荣、沈雪松、辛懋、秦雪莲。全书由郭林、王凯平定稿。

限于编者的水平,本书难免有错误或欠妥之处,诚请读者批评指正。

编 者

于华中科技大学同济医学院

目 录

第一章 热力学第一定律	(1)
重点提要	(1)
例题解析	(8)
习题	(27)
参考答案	(31)
第二章 热力学第二定律	(41)
重点提要	(41)
例题解析	(49)
习题	(78)
参考答案	(81)
第三章 化学平衡	(93)
重点提要	(93)
例题解析	(96)
习题	(114)
参考答案	(117)
第四章 相平衡	(126)
重点提要	(126)
例题解析	(143)
习题	(160)
参考答案	(164)
第五章 电化学	(171)
重点提要	(171)
例题解析	(179)
习题	(206)
参考答案	(209)
第六章 化学动力学	(219)
重点提要	(219)
例题解析	(228)
习题	(252)
参考答案	(256)

第七章 表面现象	(270)
重点提要	(270)
例题解析	(279)
习题	(293)
参考答案	(296)
第八章 胶体分散系统	(305)
重点提要	(305)
例题解析	(311)
习题	(322)
参考答案	(323)
第九章 大分子溶液	(327)
重点提要	(327)
例题解析	(329)
习题	(336)
参考答案	(338)
附录 模拟试题	(344)

第一章 热力学第一定律

重点提要

一、基本概念

1. 系统与环境

系统:所选择的研究对象。环境:在系统周围与系统有关系的物质。

根据系统与环境间物质与能量交换情况的不同,可将系统分为以下三种:①隔离(孤立)系统;②封闭系统;③敞开系统。

2. 性质、状态、状态函数

(1) 性质:系统的温度、压力、体积、密度……都是系统的热力学性质,简称性质。它们都是宏观量,并且可以改变。

按性质的特点,可将其分为两大类:①广度性质(或容量性质);②强度性质。

(2) 状态:系统热力学性质的综合表现。

当系统的各种性质确定时,系统的状态就确定了;反之,系统的状态一定,则其性质也就有确定的数值。所以系统的性质是状态的单值函数。

(3) 状态函数:系统的热力学性质称为状态函数。

状态函数有以下的特性:①在一定条件下,系统的状态一定,状态函数有唯一确定的数值;②条件变化,系统状态发生变化,若系统的始、末态一定,则状态函数的改变值一定,与系统状态变化时所经历的具体过程无关;③状态函数在数学处理上可以使用全微分。

(4) 状态函数法:在相同的始、末态之间设计简单(或必须)的过程,代替实际进行的过程。计算设计过程的状态函数的改变值(如 ΔU 、 ΔH)便可得到实际进行过程的改变值,这种处理方法称为状态函数法。

3. 热力学平衡状态

当系统的性质不随时间而改变,此时系统就处于热力学平衡态。真正热力学平衡态应当同时包括以下四个平衡关系:①热平衡;②力学平衡;③化学平衡;④相平衡。

4. 过程和途径

过程:系统状态发生变化的经过。途径:完成过程的具体步骤。

常见的热力学过程分述如下。

(1) 等温和恒温过程。

等温过程: $T_{\text{始}} = T_{\text{终}} = T_{\text{环}} = \text{常数}$, $\Delta T = 0$ 。

恒温过程: $T_{\text{体}} = T_{\text{环}} = \text{常数}$, $dT = 0$ 。

(2) 等压和恒压过程。

等压过程: $p_{\text{始}} = p_{\text{终}} = p_{\text{环}} = \text{常数}$, $\Delta p = 0$ 。

恒压过程: $p_{\text{体}} = p_{\text{环}} = \text{常数}$, $dp = 0$ 。

(3) 恒容过程: 过程中系统的体积不变, $dV = 0$ 。

(4) 循环过程: 系统始、末态相同的过程。

(5) 绝热过程: 过程中系统与环境无热量交换。

(6) 可逆过程: 系统从状态 A 变化到状态 B, 若能使系统从状态 B 回复到状态 A, 而且环境也回复原状的过程。

可逆过程有如下特点: ①可逆过程由一系列无限接近平衡的状态组成; ②过程中系统与环境的某强度因素只差一无穷小值; ③过程完成要无限长的时间; ④过程沿着原途径反向进行时, 系统和环境均可复原; ⑤可逆过程做最大功, 消耗最小功。

可逆过程是理想过程, 但如下实际过程可以看成是可逆过程: ①温度差无限小的传热过程; ②压力差无限小的体积变化过程; ③恒温、恒压可逆相变过程(即在正常相变点进行的相变)。

5. 系统状态变化的类型

在化学热力学的讨论范围内, 系统状态变化的类型有如下三种。

(1) 单纯状态变化: 系统的 T 、 p 、 V 发生变化。

(2) 相变化: 系统的聚集状态发生了变化。

① 恒温、恒压可逆相变化。在两相平衡条件下进行的相变化称为恒温、恒压可逆相变化。例如, 水在 298 K 时的饱和蒸气压为 3168 Pa, 则在 298 K、3168 Pa 下水和水蒸气的相互转变过程就是恒温、恒压可逆相变过程。同理, 水在 373 K 时的饱和蒸气压为 101325 Pa, 则在 373 K、101325 Pa 下水和水蒸气的相互转变过程也是恒温、恒压可逆相变过程, 即在正常相变点进行的相变都是恒温、恒压可逆相变过程。又如, 在 101325 Pa 下, 苯的沸点是 353.4 K, 则在此条件下, 气态苯和液态苯的相互转变过程是恒温、恒压可逆相变过程; 而在 101325 Pa 下, 苯的凝固点是 278 K, 则在此条件下, 液态苯与固态苯的相互转变过程也是恒温、恒压可逆相变过程。

② 恒温、恒压不可逆相变化。不在两相平衡条件下进行的相变化称为恒温、恒压不可逆相变。例如, 101325 Pa、383 K 下过热水与水蒸气的相互转变过程和 101325 Pa、268 K 下过冷水与冰的相互转变过程都是恒温、恒压不可逆相变过程。

③ 相变热。在恒压、只做体积功的条件下, 无论是可逆相变, 还是不可逆相变, 其相变热都为 $Q_p = \Delta H$, 称为相变热或相变焓。

一般常见物质在正常相变点的相变热可查手册或由实验测定, 其他条件下的可逆相变热及不可逆相变热可采用状态函数法根据正常相变点的相变热数据计算。

(3) 化学变化: 系统发生化学变化, 其组成改变。

6. 热力学能

热力学能也称为内能,是系统中物质的所有能量的总和,是容量性质,以 U 表示,具有能量的量纲。

热力学能包括:①分子运动的动能;②分子间相互作用的势能;③分子内的能量(电子激发能、原子核热力学能……)。

热力学能的绝对值目前尚未能测出。对于理想气体,由于分子间无作用力,其热力学能只是温度的函数,即

$$U = f(T)$$

7. 功和热

(1) 热:系统与环境间因温度不同而传递的能量,以 Q 表示。规定,系统吸热, Q 为正值;系统放热, Q 为负值。

(2) 功:除热以外,系统与环境间所传递的任何形式的能量,以 W 表示。规定,系统对环境做功, W 为负值;环境对系统做功, W 为正值。

功和热都不是系统的性质,它们只是在系统状态发生变化的过程中与环境交换能量时才出现,所以功和热都不是状态函数,在数学上不能用全微分的方法处理,其微小变量用 δW 、 δQ 表示。

在化学热力学中,常把体积功与非体积功加以区别,非体积功用 W' 表示。

二、体积功及其计算

体积功:伴随着系统体积变化而传递的能量。体积功的计算公式为

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p_e dV$$

几种常见过程体积功的计算如下。

1. 理想气体单纯状态变化过程

(1) 恒温可逆过程:

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p_e dV = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

(2) 恒外压过程:

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p_e dV = - p_e (V_2 - V_1) = - p_e \Delta V$$

(3) 恒压过程:因为 $p_{\text{体}} = p_{\text{环}} = \text{常数}$,所以

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p_e dV = - p \Delta V$$

(4) 恒容过程:因为 $dV = 0$,所以

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p_e dV = 0$$

(5) 自由膨胀过程(即向真空膨胀):因为 $p_e = 0$,所以

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p_e dV = 0$$

2. 恒温、恒压可逆相变过程

计算体积功时,一般有一相为气相(蒸发、升华等),忽略液体或固体的体积,把气体看成理想气体,可得

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p_e dV = - p(V_g - V_l) = - pV_g = - nRT$$

3. 等温、等压化学反应过程

忽略反应系统中液、固态物质的体积,把气态物质看成理想气体,可得

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p_e dV = - p(V_{\text{产}} - V_{\text{反}})_g = n_{g,\text{反}} RT - n_{g,\text{产}} RT = \Delta n_g RT$$

三、热力学第一定律

热力学第一定律的本质是能量守恒。封闭系统中热力学第一定律的数学表达式为

$$dU = \delta Q + \delta W \quad \text{或} \quad \Delta U = Q + W$$

公式表明了热力学能、热、功相互转化时的数量关系。

若系统只做体积功, $W = - \int_{V_1}^{V_2} p_e dV$, 则热力学第一定律为

$$\Delta U = Q - \int_{V_1}^{V_2} p_e dV$$

若为只做体积功的恒容过程, 因为 $W=0$, 则热力学第一定律为

$$\Delta U = Q_v$$

这说明, 只做体积功的系统, 在恒容条件下, 热力学能的改变等于系统吸收或放出的热量。

四、焓

焓的定义为 $H=U+pV$ 。焓是系统的容量性质、状态函数, 具有能量的量纲。它的绝对值目前尚未能测出。

对于只做体积功的系统, 在等压过程中焓的变化等于系统吸收或放出的热量, 即

$$\Delta H = Q_p \quad \text{或} \quad dH = \delta Q_p$$

五、热容

对于只做体积功的系统, 有 $\Delta U=Q_v$, $\Delta H=Q_p$ 。这两个公式将状态函数的改变值 ΔU 、 ΔH 和与过程有关的量 Q 联系起来, 可使 Q 的计算得以简化。另一方面, 在不发生相变化及化学变化时, 也可依据以上关系由 Q_v 和 Q_p 得到 ΔU 和 ΔH , 而 Q_v 和 Q_p 的计算就要应用热容。

$$\text{热容的定义为} \quad C = \frac{\delta Q}{dT} \quad \text{及} \quad C_m = \frac{1}{n} \frac{\delta Q}{dT}$$

(无相变化, 无化学变化, 只做体积功)

因为 δQ 与过程有关, 所以 C 也与过程有关。

1. 恒容热容

$$C_V = \frac{\delta Q_V}{dT} \quad \text{及} \quad C_{V,m} = \frac{1}{n} \frac{\delta Q_V}{dT} = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V$$

单位: $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

无相变化、无化学变化、只做体积功的系统(固体、液体、气体)在恒容过程中的热量及热力学能变化值的计算为

$$\Delta U = Q_V = n \int_{T_1}^{T_2} C_{V,m} dT$$

若 $C_{V,m}$ 可以看成常数, 则

$$\Delta U = Q_V = n C_{V,m} \Delta T$$

2. 恒压热容

$$C_p = \frac{\delta Q_p}{dT} \quad \text{及} \quad C_{p,m} = \frac{1}{n} \frac{\delta Q_p}{dT} = \left(\frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_p$$

单位: $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

无相变化、无化学变化、只做体积功的系统(固体、液体、气体)在恒压过程中热量及焓变化值的计算为

$$\Delta H = Q_p = n \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m} dT$$

若 $C_{p,m}$ 可以看成常数, 则

$$\Delta H = Q_p = n C_{p,m} \Delta T$$

3. $C_{V,m}$ 与 $C_{p,m}$ 及其相互关系

对于理想气体, 有 $C_p - C_V = nR$ 及 $C_{p,m} - C_{V,m} = R$ 。

单原子分子: $C_{V,m} = \frac{3}{2}R$, $C_{p,m} = \frac{5}{2}R$ 。双原子分子: $C_{V,m} = \frac{5}{2}R$, $C_{p,m} = \frac{7}{2}R$ 。

对于凝聚系统, 即固态、液态物质, 有 $C_{p,m} \approx C_{V,m}$ 。

六、理想气体的热力学能和焓

(1) 理想气体的热力学能和焓都只是温度的函数, 而与体积、压力无关, 所以理想气体的等温过程:

$$dU = 0 \quad dH = 0 \quad \text{或} \quad \Delta U = 0 \quad \Delta H = 0$$

(2) 理想气体的任意过程(除等温过程外的所有过程), 总可以设计一个等温过程和一个等容过程或者一个等温过程和一个等压过程去代替它, 则可以得到

$$\Delta U = n \int_{T_1}^{T_2} C_{V,m} dT \approx n C_{V,m} \Delta T \quad \Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m} dT \approx n C_{p,m} \Delta T$$

七、理想气体的绝热过程

1. 理想气体的绝热可逆过程

理想气体的绝热可逆过程中, 系统的 p 、 V 、 T 之间有如下关系:

$$\begin{aligned} p_1 V_1^\gamma &= p_2 V_2^\gamma & \text{或} & & p V^\gamma &= \text{常数} \\ T_1 V_1^{\gamma-1} &= T_2 V_2^{\gamma-1} & \text{或} & & T V^{\gamma-1} &= \text{常数} \\ T_1^\gamma p_1^{1-\gamma} &= T_2^\gamma p_2^{1-\gamma} & \text{或} & & T^\gamma p^{1-\gamma} &= \text{常数} \end{aligned}$$

式中, $\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}}$ 称为热容商。单原子分子, $\gamma = 1.67$; 双原子分子, $\gamma = 1.4$ 。以上三式

称为理想气体绝热可逆过程方程, 只能适用于理想气体的绝热可逆过程。

2. 理想气体的绝热不可逆过程

理想气体的绝热不可逆过程不能运用绝热可逆过程方程, 有关绝热不可逆过程的计算, 可使用热力学第一定律及理想气体状态方程。

3. 理想气体绝热过程的功

无论是理想气体的绝热可逆过程, 还是绝热不可逆过程, 系统对环境所做的功都可用下式计算。

$$W = \Delta U = n C_{v,m} (T_2 - T_1) = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\gamma - 1}$$

八、节流膨胀

节流膨胀: 维持一定压力差的绝热膨胀。

无论是理想气体, 还是实际气体, 其节流膨胀过程的热力学特征均为恒焓过程, 即 $H_2 = H_1$, $\Delta H = 0$ 。

焦耳-汤姆逊效应: 实际气体在经节流膨胀后, 温度发生变化的现象。

焦耳-汤姆逊系数: 实际气体在节流膨胀中, 其温度随压力的变化率, 记为

$$\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$$

μ_{J-T} 值的正、负与大、小, 不仅与气体的本性有关, 还与气体所处的温度、压力有关。若 $\mu_{J-T} < 0$, 即压力降低, 温度上升; 若 $\mu_{J-T} > 0$, 即压力降低, 温度下降。

在室温下, 绝大多数实际气体的 $\mu_{J-T} > 0$, 所以工业上常用节流膨胀使气体制冷。

理想气体在节流膨胀中 $\mu_{J-T} = 0$, 即理想气体经节流膨胀后, 温度不变, $\Delta T = 0$, 所以 $\Delta U = 0$, $\Delta H = 0$, 其热力学能和焓都不改变。

九、热化学

1. 化学反应热效应

在只做体积功的条件下, 当产物与反应物的温度相等时, 化学反应吸收或放出的热量称为该反应在该温度下的化学反应热效应, 简称反应热。

2. 等容反应热与等压反应热

热是与过程有关的量。等容条件下的反应热称为等容反应热, $\Delta U = Q_V$; 等压条件下的反应热称为等压反应热, $\Delta H = Q_p$; 若反应系统中只有液、固态物质, 则 $Q_p \approx Q_V$ 。若反应系统中有气态物质, 并且可以看成是理想气体, 则可忽略液、固态物质的

体积,得到

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT$$

式中, Δn_g 为产物中气态物质的物质的量减去反应物中气态物质的物质的量。

当 $\Delta n_g > 0$ 时, $\Delta H > \Delta U$, 即 $Q_p > Q_v$; 当 $\Delta n_g < 0$ 时, $\Delta H < \Delta U$, 即 $Q_p < Q_v$; 当 $\Delta n_g = 0$ 时, $\Delta H = \Delta U$, 即 $Q_p = Q_v$ 。

3. 化学反应的标准摩尔焓变 $\Delta_r H_m^\ominus$

对于任意化学反应 $aA + eE \longrightarrow gG + hH$, 当各反应物与产物均处于标准态时, 即气体、固体、液体分别如下所述。

气体: 温度为 T 、压力为 100 kPa 的具有理想气体行为的纯气体。

固体: 温度为 T 、压力为 100 kPa 的纯固体。

液体: 温度为 T 、压力为 100 kPa 的纯液体。

a mol 的 A 与 e mol 的 E 反应生成 g mol 的 G 与 h mol 的 H , 即反应进度为 1 mol 时反应的焓变化, 称为化学反应的标准摩尔焓变 $\Delta_r H_m^\ominus$ 。

4. 物质的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$

规定: 在反应温度及标准压力下, 最稳定单质的焓值为零。某物质的标准摩尔生成焓就是, 在反应温度及标准压力下, 由最稳定的单质生成 1 mol 该物质时化学反应的热效应, 记作 $\Delta_f H_m^\ominus$, 单位是 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

由物质的标准摩尔生成焓可以计算化学反应的标准摩尔焓变。

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B)$$

ν_B 为计量方程中的系数, 对产物 ν_B 取正值, 对反应物 ν_B 取负值。

5. 物质的标准摩尔燃烧焓 $\Delta_c H_m^\ominus$

物质的标准摩尔燃烧焓是指在反应温度及标准压力下, 1 mol 该物质完全燃烧时的热效应, 记为 $\Delta_c H_m^\ominus$, 单位是 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。完全燃烧是指化合物中的 $C \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$, $H \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$, $N \rightarrow \text{N}_2(\text{g})$, $S \rightarrow \text{SO}_2(\text{g})$, $\text{Cl} \rightarrow \text{HCl}(\text{aq})$, 并且规定, 完全燃烧的产物和氧气的标准摩尔燃烧焓为零。

由物质的标准摩尔燃烧焓可以计算化学反应的标准摩尔焓变。

$$\Delta_r H_m^\ominus = - \sum_B \nu_B \Delta_c H_m^\ominus(B)$$

ν_B 为计量方程中的系数, 对产物 ν_B 取正值, 对反应物 ν_B 取负值。

6. 化学反应热效应与温度的关系

利用手册上查到的 298 K 时物质的标准摩尔生成焓和标准摩尔燃烧焓可方便地计算 298 K 时化学反应的热效应, 但是许多反应都不在 298 K 下进行, 这就必须知道化学反应热效应与温度的关系——基尔霍夫公式。

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) + \int_{298}^T \Delta C_p dT$$

其中
$$\Delta C_p = \left(\sum \nu_i C_{p,m,i} \right)_{\text{产物}} - \left(\sum \nu_i C_{p,m,i} \right)_{\text{反应物}}$$

(1) 若可将 ΔC_p 视为常数, 则

$$\Delta_r H_m^\circ(T) = \Delta_r H_m^\circ(298 \text{ K}) + \Delta C_p(T - 298)$$

(2) 若 ΔC_p 不为常数, 则

① 进行定积分:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\circ(T) &= \Delta_r H_m^\circ(298 \text{ K}) + \int_{298}^T (\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2) dT \\ &= \Delta_r H_m^\circ(298 \text{ K}) + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c}{3}(T^3 - 298^3) \end{aligned}$$

② 进行不定积分: $\Delta_r H_m^\circ(T) = \Delta H_0 + \Delta aT + \frac{\Delta b}{2}T^2 + \frac{\Delta c}{3}T^3$

ΔH_0 为积分常数, 可利用 298 K 的 $\Delta_r H_m^\circ$ 计算其数值, 代入公式后可计算任意温度 T 时的 $\Delta_r H_m^\circ$ 。

例题解析

一、填空题

1. 根据系统与环境间物质和能量交换情况不同, 可将系统分为_____、_____和_____三类。
2. 根据系统的性质与系统中所含物质数量的关系, 将性质分为两类。_____性质: 其数值大小与系统中所含物质数量_____, 例如_____, _____, _____等; _____性质: 其数值大小与系统中所含物质数量_____, 例如_____, _____, _____等。
3. 系统的状态是指系统所有性质的_____。热力学平衡状态是指系统的状态_____, 系统处于平衡态的条件是系统必须达到_____平衡、_____平衡、_____平衡和_____平衡。
4. 可逆过程的定义是_____, 所以一切自发过程都是_____过程。
5. 系统与环境之间被传递的能量称为_____和_____。它们的微小变量用_____和_____表示。
6. 在化学热力学中, 通常将功分为体积功和非体积功两种。体积功的计算通式为_____, 非体积功包括_____, _____, _____等。
7. 热力学第一定律的本质是_____, 其数学表达式为_____。
8. 节流膨胀过程为_____过程, 其热力学特征为_____, 焦耳-汤姆逊系数 μ_{J-T} = _____, 理想气体的 μ_{J-T} = _____。
9. 热力学所规定物质的标准态: 对气体物质是_____, 对液体物质是_____, 对固体物质是_____。

10. 化学反应热效应是_____, 它会随温度改变的原因是_____。

11. 利用非等温反应可以计算最高火焰温度或最高爆炸温度与压力。计算前者时反应需在_____条件下进行, 计算后者时反应需在_____条件下进行。

解 1. 敞开系统 封闭系统 孤立系统

2. 强度 无关 温度 压力 密度 广度 有关 体积 热力学能 焓

3. 综合表现 不随时间改变 热 力学 相 化学

4. 系统从状态 A 变化到状态 B, 若能使系统从状态 B 回复到状态 A, 而且环境也回复原状的过程 不可逆

5. 功 热 δW δQ

6. $W = - \int_{V_1}^{V_2} p_e dV$ 电功 表面功 机械功

7. 能量守恒 $\Delta U = Q + W$

8. 保持一定压力差的绝热膨胀 恒焓过程 $\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = 0$

9. 温度为 T 、压力为 100 kPa 的具有理想气体行为的纯气体 温度为 T 、压力为 100 kPa 的纯液体 温度为 T 、压力为 100 kPa 的纯固体

10. 在只做体积功的条件下, 当产物与反应物的温度相等时, 化学反应吸收或放出的热量 各产物热容之和与各反应物热容之和不相等

11. 恒压绝热 恒容绝热

二、问答题

1. 系统的热力学性质、状态函数指的是同一概念吗?

答 是的。系统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量, 而把其他的热力学性质表示成这些独立变量的函数。例如, 单组分系统的热力学能是温度和压力的函数, $U = f(T, p)$ 。 U 是系统的性质, 是状态函数; T 、 p 也是该系统的热力学性质, 也是状态函数。

2. 可逆过程与不可逆过程的根本区别在哪里?

答 可逆过程与不可逆过程的根本区别在于当系统恢复原状时, 在环境中是否留下痕迹而不能复原。环境不能复原者为不可逆过程。

3. 可逆过程和循环过程是否相同?

答 不同。在可逆过程中, 系统的始、末态不一定相同, 所以可逆过程不一定是循环过程。循环过程的始、末态一定相同, 但过程并不一定符合可逆过程的要求, 所以循环过程并不一定是可逆过程。只有当可逆过程的始、末态相同时, 才是可逆循环过程。

4. 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,就把过程和平衡统一起来了。所以,这不是自相矛盾,而是矛盾的统一。

5. 既然可逆过程并不存在,为什么在热力学中还要引入这个概念? 它有何重要意义?

答 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系统状态函数的变化值。但在实际进行的不可逆过程中,系统的状态函数不具有单值性。例如,汽缸中的气体被下降的活塞压缩时,气体的密度和压力都是不均匀的,靠近活塞下面的气体,其密度和压力都比气体内部的大。这时气体处于不平衡状态,那么,用哪一部分的压力来代表气体的压力呢? 这是无法回答的。如果采用可逆压缩过程,则有充分的时间使气体各部分的密度、压力均匀,这样,气体的密度和压力才具有单值性。这就是说,只有在可逆条件下,系统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。对于实际进行的不可逆过程,我们可以在相同的始、末态之间设计一个(或几个)可逆过程,计算出可逆过程状态函数的变化值,就可得到此实际过程的状态函数变化值。

6. “功、热、热力学能都是能量,它们的性质相同。”这种说法对吗? 为什么?

答 不对。因为功和热是封闭系统状态发生变化时与环境所交换能量的两种方式,是过程中所传递的能量,不是系统的性质;而热力学能是系统内部的总能量,是系统的性质。我们只能说,系统在某一状态时,具有多少热力学能,但不能说系统具有多少功、多少热。只有在某一过程中才能说系统与环境交换了多少功、多少热,所以功和热与热力学能是不同的。

7. 在气体体积功的计算式 $W = - \int_{V_1}^{V_2} p_e dV$ 中,为什么要用环境的压力 p_e ? 在什么情况下用系统的压力?

答 体积功的定义是伴随着系统体积变化而传递的能量。系统体积的变化是在对抗环境的压力下进行的,所以在体积功的计算公式里要用环境施加给气体的压力 p_e 。当气体进行可逆过程时,气体的压力与环境施加给气体的压力只相差无限小的值,故可用系统的压力代替环境的压力,即 $W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV$ 。

8. $-p_e dV$ 、 $-p_e \Delta V$ 、 $-p dV$ 、 $-\int p_e dV$ 、 $-\int p dV$ 的物理意义和适用条件是什么?

答 它们都是体积功的表达式,在不同的条件下,各有其不同的含义。

$-p_e dV$ 是系统的体积变化为无限小 dV 时,对环境所做的微体积功。 $-p_e \Delta V$ 是当环境压力恒定,系统的体积变化为 ΔV (即 $V_2 - V_1$) 时,对环境所做的体积功,即

恒外压过程的体积功。 $-pdV$ 是系统的体积改变无限小 dV 时,对环境所做的最大微体积功,即可逆微体积功。它适用于可逆过程和恒压过程。 $-\int p_e dV$ 是当环境的压力随系统的体积连续变化时,计算系统所做体积功的普遍式。 $-\int p dV$ 是可逆过程的体积功(最大体积功)的表达式。

9. $-Vdp$ 是体积功吗? $-pV$ 是体积功吗? 为什么纯物质由液态变为气态时常用 $-pV_g$ 来代表体积功?

答 $-Vdp$ 不是体积功, $-pV$ 也不是体积功。纯物质在恒温、恒压下由液态变为气态时,体积功为

$$W = -p(V_g - V_l)$$

V_g 和 V_l 分别代表气态和液态的体积。因为 V_g 比 V_l 大得多,可将 V_l 忽略不计,即

$$W \approx -pV_g$$

故常用 $-pV_g$ 来近似代表系统由液态变为气态过程的体积功。但要注意, $-pV_g$ 只是在数值上近似等于此气化过程的体积功,在物理意义上却不能理解为体积功。

10. 功和热都是能量传递的形式,两者区别何在?

答 功和热都是能量传递的形式,但热仅仅是由于温度不同而产生的一种能量传递形式,功是由于温度差以外的原因产生的能量传递形式。从微观方面看,在能量交换过程中,分子以无序运动形式表现出来的叫热量,以有序运动形式(一定的方向)表现出来的叫功。

11. 热力学第一定律的数学式为 $\Delta U = Q + W$,有时又写成 $\Delta U = Q - \int_{V_1}^{V_2} p dV$ 。这两种写法是否完全等效?

答 不完全等效。 $\Delta U = Q + W$ 适用于任何封闭系统的任何过程; $\Delta U = Q - \int_{V_1}^{V_2} p dV$ 适用于只做体积功的封闭系统的可逆过程。因为只有在可逆过程中才能用 $-\int_{V_1}^{V_2} p dV$ 来表示体积功。

12. 怎样由热力学第一定律的数学表达式来说明“第一类永动机”不能造成?

答 由热力学第一定律的数学表达式 $\Delta U = Q + W$ 可知,当机器完成一个循环时,系统恢复到初始状态, $\Delta U = 0$, 则 $Q = -W$ 。系统对环境所做的功必等于系统从环境所吸的热。可见,不消耗任何能量而能对外做功的“第一类永动机”是违反热力学第一定律的,是无法制造出来的。

13. 如何用热力学第一定律说明孤立系统的热力学能守恒?

答 孤立系统和环境既无物质交换,也无能量的传递。在孤立系统内发生的任何过程,其 $Q = 0, W = 0$, 所以 $\Delta U = Q + W = 0$, 说明孤立系统的热力学能是守恒的。