

第一章 气体

· 如何使一个尚未破裂而被打瘪的乒乓球恢复原状？采用了什么原理？

答：将打瘪的乒乓球浸泡在热水中，使球的壁变软，球中空气受热膨胀，可使其恢复球状。采用的是气体热胀冷缩的原理。

· 在两个密封、绝热、体积相等的容器中，装有压力相等的某种理想气体。试问，这两容器中气体的温度是否相等？

答：不一定相等。根据理想气体状态方程，若物质的量相同，则温度才会相等。

· 两个容积相同的玻璃球内充满氮气，两球中间用一根玻管相通，管中间有一汞滴将两边的气体分开。当左边球的温度为 T_1 ，右边球的温度为 T_2 时，汞滴处在中间达成平衡。试问：若将左边球的温度升高 ΔT ，中间汞滴向哪边移动？若将两个球的温度同时都升高 ΔT ，中间汞滴向哪边移动？

答：（ ）左边球的温度升高，气体体积膨胀，推动汞滴向右边移动。（ ）两个球的温度同时都升高 ΔT ，汞滴仍向右边移动。因为左边球的起始温度低，升高 ΔT 所占的比例比右边的大， $\frac{\Delta T}{T_1} > \frac{\Delta T}{T_2}$ ，所以膨胀的体积（或保持体积不变时增加的压力）左边的比右边的大。

· 在大气压力下，将沸腾的开水迅速倒入保温瓶中，达保温瓶容积的 $\frac{1}{2}$ 左右，迅速盖上软木塞，防止保温瓶漏气，并迅速放开手。请估计会发生什么现象？

答：软木塞会崩出。这是因为保温瓶中的剩余气体被热水加热后膨胀，当与迅速蒸发的水汽的压力加在一起，大于外面压力时，就会使软木塞崩出。如果软木塞盖得太紧，甚至会使保温瓶爆炸。防止的方法是，在灌开水时不要灌得太快，且要将保温瓶灌满。

· 当某个纯的物质的气、液两相处于平衡时，不断升高平衡温度，这时处于平衡状态的气、液两相的摩尔体积将如何变化？

答：升高平衡温度，纯物质的饱和蒸汽压也升高。但由于液体的可压缩性较小，热膨胀仍占主要地位，所以液体的摩尔体积会随着温度的升高而升高。而蒸汽易被压缩，当饱和蒸汽压变大时，气体的摩尔体积会变小。随着平衡温度的不断升高，气体与液体的摩尔体积逐渐接近。当气体的摩尔体积与液体的摩尔体积相等时，这时的温度就是临界温度。

· 分压定律的适用条件是什么？分体积定律的使用前提是什么？

答：这两个定律原则上只适用于理想气体。分压定律要在混合气体的温度和体积不变的前提下，某个组分的分压等于在该温度和体积下单独存在时的压力。分

体积定律要在混合气体的温度和总压不变的前提下，某个组分的分体积等于在该温度和压力下单独存在时所占有的体积。

· 有一种气体的状态方程为 $p(p + p_0)V = nRT$ (p_0 为大于零的常数)，试分析这种气体与理想气体有何不同？将这种气体进行真空膨胀，气体的温度会不会下降？

答：将气体的状态方程改写为 $pV = nRT - p_0V$ ，与理想气体的状态方程相比，这个状态方程只校正了体积项，未校正压力项。说明这种气体分子自身的体积不能忽略，而分子之间的相互作用力仍可以忽略不计。所以，将这种气体进行真空膨胀时，气体的温度不会下降，这一点与理想气体相同。

· 如何定义气体的临界温度和临界压力？

答：在真实气体的 p - V 图上，当气-液两相共存的线段缩成一个点时，称这点为临界点。这时的温度为临界温度，这时的压力为临界压力。在临界温度以上，无论加多大压力都不能使气体液化。

· 气体的内压力与体积成反比，这样说是否正确？

答：不正确。根据范德瓦耳斯气体的方程式 $(p + \frac{a}{V^2})(V - b) = nRT$ ，其中 $\frac{a}{V^2}$ 被称为是内压力，而 b 是常数，所以内压力应该与气体体积的平方成反比。

· 当各种物质都处于临界点时，它们有哪些共同特性？

答：在临界点时，物质的气-液界面消失，液体和气体的摩尔体积相等，成为一种既不同于液相、又不同于气相的特殊流体，称为超流体。高于临界点温度时，无论用多大压力都无法使气体液化，这时的气体就是超临界流体。

第二章 热力学第一定律

· 判断下列说法是否正确，并简述判断的依据。

- () 状态给定后，状态函数就有定值；状态函数固定后，状态也就固定了。
- () 状态改变后，状态函数一定都改变。
- () 因为 $U = U(T, V)$ ， $H = H(T, p)$ ，所以 U, H 是特定条件下的状态函数。
- () 根据热力学第一定律，因为能量不能无中生有，所以一个系统若要对外做功，必须从外界吸收热量。
- () 在等压下，用机械搅拌某绝热容器中的液体，使液体的温度上升， $Q_p = \Delta H$ 这时。
- () 某一化学反应在烧杯中进行，热效应为 Q_p ，焓变为 ΔH 。若将化学反应安排成反应相同的可逆电池，使化学反应和电池反应的始态和终态都相同，这时热效应为 Q_p ，焓变为 ΔH 。

$\Delta\Delta_{\Delta}$ ，则 $\Delta\Delta_{\Delta} \Delta \Delta\Delta_{\Delta}$ 。

答：（ ）对。因为状态函数是状态的单值函数，状态固定后，所有的状态函数都有定值。反之，状态函数都有定值，状态也就被固定了。

（ ）不对。虽然状态改变后，状态函数会改变，但不一定都改变。例如，系统发生了一个等温过程，体积、压力等状态函数发生了改变，系统的状态已与原来的不同，但是温度这个状态函数没有改变。

（ ）不对。热力学能和焓是状态函数，而 Δ ， Δ 仅是状态函数的变量。 Δ_{Δ} 和 Δ_{Δ} 仅在特定条件下与状态函数的变量相等，所以 Δ_{Δ} 和 Δ_{Δ} 不可能是状态函数。

（ ）不对。系统可以降低自身的热力学能来对外做功，如系统发生绝热膨胀过程。但是，对外做功后，系统自身的温度会下降。

（ ）不对。因为环境对系统进行机械搅拌，做了机械功，这时 $\Delta_{\Delta} \Delta \Delta$ ，所以不符合 $\Delta\Delta \Delta \Delta_{\Delta}$ 的使用条件。使用 $\Delta\Delta \Delta \Delta_{\Delta}$ 这个公式，等压和 $\Delta_{\Delta} \Delta \Delta$ ，这两个条件一个也不能少。

（ ）对。因为焓是状态函数，只要反应的始态和终态都相同，则焓变的数值也相同，与反应具体进行的途径无关，这就是状态函数的性质，“异途同归，值变相等”。但是，两个过程的热效应是不等的，即 $\Delta_{\Delta} \Delta \Delta_{\Delta}$ 。

· 回答下列问题，并简单说明原因。

（ ）可逆热机的效率最高，在其他条件都相同的前提下，用可逆热机去牵引火车，能否使火车的速度加快？

（ ）与盐酸发生反应，分别在敞口和密闭的容器中进行，哪一种情况放的热更多一些？

（ ）在一个用导热材料制成的圆筒中，装有压缩空气，圆筒中的温度与环境达成平衡。如果突然打开筒盖，使气体冲出，当压力与外界相等时，立即盖上筒盖。过一会儿，筒中气体的压力有何变化？

（ ）在装有催化剂的合成氨反应室中，与 的物质的量之比为 ，反应方程式为 $\Delta_{\Delta\Delta\Delta\Delta} \Delta \Delta\Delta_{\Delta\Delta\Delta\Delta} \Delta \Delta\Delta\Delta_{\Delta\Delta\Delta\Delta}$ 。分别在温度为 Δ_{Δ} 和 Δ_{Δ} 的条件下，实验测定放出的热量对应为 $\Delta_{\Delta} \Delta\Delta_{\Delta}$ 和 $\Delta_{\Delta} \Delta\Delta_{\Delta}$ 。但是用 定律计算时

$\Delta_{\Delta} \Delta_{\Delta} \Delta\Delta_{\Delta} \Delta\Delta_{\Delta} \Delta_{\Delta} \Delta_{\Delta} \Delta\Delta_{\Delta} \Delta\Delta_{\Delta} \Delta_{\Delta}^{\Delta} \Delta_{\Delta} \Delta_{\Delta} \Delta\Delta_{\Delta}$ 计算结果与实验值不符，试解释原因。

答：（ ）可逆热机的效率虽高，但是可逆过程是一个无限缓慢的过程，每一步都接近于平衡态。所以，用可逆热机去牵引火车，在有限的时间内是看不到火车移动的。所以，可逆功是无用功，可逆热机的效率仅是理论上所能达到的最高效率，使实际不可逆热机的

效率尽可能向这个目标靠拢，实际使用的热机都是不可逆的。

() 当然在密闭的容器中进行时，放的热更多一些。因为在发生反应的物质的量相同时，其化学能是一个定值。在密闭容器中进行时，化学能全部变为热能，放出的热能就多。而在敞口容器中进行时，一部分化学能用来克服大气的压力做功，余下的一部分变为热能放出，放出的热能就少。

() 筒中气体的压力会变大。因为压缩空气冲出容器时，筒内的气体对冲出的气体做功。由于冲出的速度很快，筒内气体来不及从环境吸热，相当于是个绝热过程，所以筒内气体的温度会下降。当盖上筒盖又过了一会儿，筒内气体通过导热壁，从环境吸收热量使温度上升，与环境达成平衡，这时筒内的压力会增加。

() 用 $\Delta H = \sum \nu_i \Delta_f H_m^\ominus$ 公式计算的是反应进度等于 1 mol 时的等压热效应，即摩尔反应焓变。用实验测定的是反应达平衡时的等压热效应，由于合成氨反应的平衡转化率比较低，只有 10% 左右，所以实验测定值会比理论计算的结果小。如果将反应物过量，使生成产物的数量与化学计量方程的相同，那实验值与计算值应该是等同的。

· 理想气体的绝热可逆和绝热不可逆过程的功，都可用公式 $w = -\int p_{ext} dv$ 计算，那两种过程所做的功是否一样

答：当然不一样，因为从同一个始态出发，绝热可逆与绝热不可逆两个过程不可能到达同一个终态，两个终态温度不可能相同，即 ΔU 不可能相同，所以做的功也不同。通常绝热可逆过程做的功（绝对值）总是大于不可逆过程做的功。

· 指出如下所列三个公式的适用条件：() $w = -p_{ext} \Delta v$ () $w = -nR \ln \frac{v_2}{v_1}$ () $w = -\int p_{ext} dv$

答：() 式，适用于不做非膨胀功 (w_{ne}) 的等压过程 ($p_{ext} = p$)。

() 式，适用于不做非膨胀功 (w_{ne}) 的等容过程 ($\Delta v = 0$)。

() 式，适用于理想气体不做非膨胀功 (w_{ne}) 的等温可逆过程。

· 用热力学的基本概念，判断下列过程中， q ， w ， ΔU 和 ΔH 的符号，是正，是负，还是零。第一定律的数学表示式为 $\Delta U = q + w$ 。() 理想气体的自由膨胀 ()

气体的等容、升温过程 () 反应 $2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(l)$ 在非绝热、等压条件下进行 () 反应 $2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(l)$ 在绝热钢瓶中进行 () 在 100°C 下，水结成冰

答：() 因为自由膨胀，外压为零。

理想气体分子之间的相互引力小到可以忽略不计，体积增大，分子间的势能并没

有变化，能保持温度不变，所以不必从环境吸热。

Δ 因为温度不变，理想气体的热力学能仅是温度的函数。

或因为 p ， V ，所以 Δ 。

Δ 因为温度不变，理想气体的焓也仅是温度的函数。

或因为 H 仅是 T 的函数，所以 Δ 。

() 因为是等容过程，膨胀功为零。 温度升高，系统吸热。 Δ 系统从环境吸热，使系统的热力学能增加。 Δ 根据焓的定义式， $H = U + pV$ ，所以 $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$ 。

() 反应会放出氢气，要保持系统的压力不变，放出的氢气推动活塞，克服外压对环境做功。

反应是放热反应。

Δ 系统既放热又对外做功，使热力学能下降。

Δ 因为这是不做非膨胀功的等压反应， Δ 。

() 在刚性容器中，进行的是恒容反应，不做膨胀功。

因为用的是绝热钢瓶

Δ 根据热力学第一定律，能量守恒，热力学能不变。以后，在不考虑非膨胀功的情况下，只要是在绝热刚性容器中发生的任何变化， Q ， W 和 ΔU 都等于零，绝热刚性容器相当于是一个孤立系统。

Δ 因为是在绝热钢瓶中发生的放热反应，气体分子数没有变化，钢瓶内的温度会升高，导致压力也增高，根据焓的定义式，可以判断焓值是增加的。 $H = U + pV$ ， $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$ ， $\Delta U < 0$ ， $\Delta V > 0$ ， ΔH 变大，系统克服外压，对环境做功。

在凝固点温度下水结成冰，提及变大，系统克服外压，对环境做功

Δ 系统既放热又对外做功，热力学能下降。

Δ 因为这是等压相变， Δ 。

. 在相同的温度和压力下，一定量氢气和氧气从四种不同的途径生成水： H_2 在 O_2 中燃烧， H_2 爆鸣反应， H_2 氢氧热爆炸， H_2 氢氧燃料电池。在所有反应过程中，保持反应方程式的始态和终态都相同，请问这四种变化途径的热力学能和焓的变化值是否相同

答：应该相同。因为热力学能和焓是状态函数，只要始、终态相同，无论经过什么途径，其变化值一定相同。这就是状态函数的性质：“异途同归，值变相等”。

. 一定量的水，从海洋蒸发变为云，云在高山上变为雨、雪，并凝结成冰。冰、雪融化变

成水流入江河，最后流入大海，一定量的水又回到了始态。问历经 整个循环，这一定量水的热力学能和焓的变化是多少

答：水的热力学能和焓的变化值都为零。因为热力学能和焓是状态函数，不论经过怎样复杂的过程，只要是循环，系统回到了始态，热力学能和焓的值都保持不变。这就是状态函数的性质：“周而复始，数值还原”。

. 在 ， 压力下，一杯水蒸发为同温、同压的气是一个不可逆过程，试将它设计成可逆过程。

答：通常有四种相变可以近似看作是可逆过程：（ ）在饱和蒸气压下的气液两相平衡，（ ）在凝固点温度时的固 液两相平衡，（ ）在沸点温度时的气 液 两相平衡，（ ）在饱和蒸气压下的固 气两相平衡（升华）。可以将这个在非饱和蒸气压下的不可逆蒸发，通过两种途径，设计成可逆过程： 绕到沸点；将 ， 压力下的水，等压可逆升温至 ， 在沸点温度下可逆变成同温、同压的蒸气，然后再等压可逆降温至 。

绕到饱和蒸气压；将 ， 压力下的水，等温可逆降压至饱和蒸气压 ， 在 和饱和蒸气压下，可逆变成同温、同压的蒸气，再等温可逆升压至 。变化的示意图如下：



究竟设计哪一种可逆途径，要根据题目的已知条件决定。

第三章 热力学第二定律

. 自发过程一定是不可逆的，所以不可逆过程一定是自发的。这说法对吗？

答：前半句是对的，但后半句是错的。因为不可逆过程不一定是自发的，如不可逆压缩过程就是一个不自发的过程。

. 空调、冰箱不是可以把热从低温热源吸出、放给高温热源吗，这是否与热力学第二定律矛盾呢？

答：不矛盾。 说的是：“不可能把热从低温物体传到高温物体，而不引起其他变化”。而冷冻机系列，把热从低温物体传到了高温物体，环境做了电功，却得到了热。

而热变为功是个不可逆过程，所以环境发生了变化。

· 能否说系统达平衡时熵值最大，自由能最小？

答：不能一概而论，这样说要有前提，即：绝热系统或隔离系统达平衡时，熵值最大。等温、等压、不做非膨胀功，系统达平衡时，自由能最小。也就是说，使用判据时一定要符合判据所要求的适用条件。

· 某系统从始态出发，经一个绝热不可逆过程到达终态。为了计算熵值，能否设计一个绝热可逆过程来计算？

答：不可能。若从同一始态出发，绝热可逆和绝热不可逆两个过程的终态绝不会相同。反之，若有相同的终态，两个过程绝不会有相同的始态。所以只有设计一个除绝热以外的其他可逆过程，才能有相同的始、终态。

· 对处于绝热钢瓶中的气体，进行不可逆压缩，这过程的熵变一定大于零，这说法对吗？

答：对。因为是绝热系统，凡是进行一个不可逆过程，熵值一定增大，这就是熵增加原理。处于绝热钢瓶中的气体，虽然被压缩后体积会减小，但是它的温度会升高，总的熵值一定增大。

· 相变过程的熵变，可以用公式 $\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$ 来计算，这说法对吗？

答：不对，至少不完整。一定要强调是等温、等压可逆相变， T 是可逆相变时焓的变化值 ΔH ， T 是可逆相变的温度。

· 是否 $\Delta_{\text{液}} S_{\text{液}} > \Delta_{\text{固}} S_{\text{固}}$ 恒大于 $\Delta_{\text{固}} S_{\text{固}}$ ？

答：对气体和绝大部分物质是如此。但有例外，摄氏度时的水，它的 $\Delta_{\text{液}} S_{\text{液}}$ 等于 $\Delta_{\text{固}} S_{\text{固}}$ 。

· 将压力为 p ，温度为 T 的过冷液态苯，凝固成同温、同压的固态苯。已知苯的凝固点温度为 T_0 ，如何设计可逆过程？

答：可以用等压、可逆变温的方法，绕到苯的凝固点 T_0 ，设计的可逆过程如下：

$$\Delta_{\text{液}} S_{\text{液}} \xrightarrow{\text{等压可逆升温}} \Delta_{\text{固}} S_{\text{固}} \xrightarrow{\text{等压可逆降温}} \Delta_{\text{液}} S_{\text{液}}$$

$$\Delta_{\text{液}} S_{\text{液}} \xrightarrow{\text{等压可逆升温}} \Delta_{\text{固}} S_{\text{固}} \xrightarrow{\text{等压可逆降温}} \Delta_{\text{液}} S_{\text{液}}$$

分别计算 (1)，(2) 和 (3)，三个可逆过程的热力学函数的变化值，加和就等于过冷液态苯凝固这个不可逆过程的热力学函数的变化值。用的就是状态函数的性质：异途回归，值变相等。

· 在下列过程中， ΔS ， ΔH ， ΔG ， ΔA ， ΔF 和 ΔU

的数值，哪些等于零？哪些函数的值相等？

理想气体真空膨胀

实际气体绝热可逆膨胀

水在正常凝固点时结成冰

理想气体等温可逆膨胀

和 在绝热钢瓶中生成水

在等温、等压且不做非膨胀功的条件下，下列化学反应达成平衡



答：() $H_{HH} H_{HHH} H_{HHH} H_{HHH}$, $H_{HH} H_{HH}$

() $H_H H_{HHH} H_{HHH} H_{HHH}$

() $H_{HH} H_{HH} H_{HH} H_H$, $H_{HH} H_H$, $H_{HH} H_H$

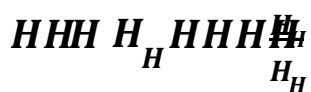
() $H_{HH} H_{HH} H_{HH} H_{HH}$, $H_H H_H$, $H_{HH} H_{HH}$

() $H_{HH} H_H H_H H_H H_H H_H$

() $H_H H_H H_H H_H$, $H_H H_H H_H H_H H_H H_H$, $H_H H_H H_H H_H H_H H_H$

. 时，一个箱子的一边是 ，另一边是 ，中间用隔板分开。问在 时，抽去隔板后的熵变值如何计算？

答：设想隔板可以活动，平衡时隔板两边气体的压力均为 。在等温、等压下，相同的理想气体混合时的熵变等于零，即 Δ 。只要计算气体从始态压力到终态压力的熵变，



. 指出下列理想气体，在等温混合过程中的熵变计算式。



答： $H_{HHH} H_{HHH} H_{HHH} H_{HHH}$ 。因为相同气体混合，总体积没变，相当于每个气体的体积都缩小了一半。

$H_H H_H H_H H_H$ 。因为理想气体不考虑分子自身的体积，两种气体的活动范围都没有改变。

$\Delta V_{\text{mix}} = 0$ 。因为同类气体混合，体积是原来体积的加和，气体的活动范围都没有改变，仅是加和而已。

· **四个热力学基本公式适用的条件是什么？是否一定要可逆过程？**

答：适用于组成不变的均相封闭系统，不作非膨胀功的一切过程。不一定是可逆过程。因为在公式推导时，虽然用了 $\delta Q = TdS$ 的关系式，这公式只有对可逆过程成立，但是由于基本公式中计算的是状态函数的变化量，对于不可逆过程，可以设计一个始终态相同的可逆过程进行运算。

第四章 多组分系统热力学

· **偏摩尔量与摩尔量有什么异同？**

答：对于单组分系统，只有摩尔量，而没有偏摩尔量。或者说，在单组分系统中，偏摩尔量就等于摩尔量。只有对多组分系统，物质的量也成为系统的变量，当某物质的量发生改变时，也会引起系统的容量性质的改变，这时才引入了偏摩尔量的概念。系统总的容量性质要用偏摩尔量的加和公式计算，而不能用纯的物质的摩尔量乘以物质的量来计算。

· **什么是化学势？与偏摩尔量有什么区别？**

答：化学势的广义定义是：保持某热力学函数的两个特征变量和除 n_i 以外的其他组分不变时，该热力学函数对物质的量 n_i 求偏微分。通常所说的化学势是指它的狭义定义，即偏摩尔吉布斯自由能，即在等温、等压下，保持除 n_i 以外的其它物质组成不变时，自由能随物质的量的改变的变化率称为化学势。用公式表示为：

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}}$$

偏摩尔量是指，在等温、等压条件下，保持除 n_i 以外的其余组分不变，系统的广度性质随组分 i 的物质的量 n_i 的变化率，称为物质 i 的某种广度性质 X_i 的偏摩尔量，用 X_i 表示。也可以看作在一个等温、等压、保持组成不变的多组分系统中，当 n_i 变化时，物质 i 所具有的广度性质 X_i ，偏摩尔量的定义式为

$$X_i = \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}}$$

化学势与偏摩尔量的定义不同，偏微分的下标也不同。但有一个例外，即吉布斯自由能的偏摩尔量和化学势是一回事，狭义的化学势就是偏摩尔吉布斯自由能。

· **拉乌尔定律和亨利定律的表示式和适用条件分别是什么？**

答：拉乌尔定律的表示式为： $p_i = p_i^* x_i$ 。式中 p_i^* 为纯溶剂的蒸气压， p_i 为溶液中溶剂的蒸气压， x_i 为溶剂的摩尔分数。该公式用来计算溶剂的蒸气压 p_i 。适用条件为：定温、

稀溶液、非挥发性溶质，后来推广到液态混合物。 定律的表示式为： $p_p = p_{pp} p_p$ 。式中 p_{pp} 、 p_{pp} 和 p_{pp} 分别是物质用不同浓度表示时的系数，系数与温度、压力、溶质和溶剂的性质有关。适用条件为：定温、稀溶液、气体溶质，溶解分子在气相和液相有相同的分子状态。对于液态混合物，定律与定律是等效的，系数就等于纯溶剂的饱和蒸气压。

· 什么是稀溶液的依数性？稀溶液有哪些依数性？

答：稀溶液依数性是指在溶剂的种类和数量固定后，这些性质只取决于所含溶质粒子的数目，而与溶质的本性无关。稀溶液中由于溶剂的蒸气压降低，因而导致如下依数性质：

() 凝固点下降；() 沸点升高；() 渗透压。

· 溶液的化学势等于溶液中各组分的化学势之和，这样说对不对

答：不对。化学势是某组分的偏摩尔自由能。溶液中可以分为溶剂的化学势或溶质的化学势，而没有整个溶液的化学势。

· 对于纯组分，它的化学势就等于其自由能，这样说对不对

答：不对，至少不完整。应该说，某个纯组分的化学势就等于其摩尔自由能。

· 在同一稀溶液中，溶质的浓度可用 p_p 、 p_p 和 p_p 表示，则其标准态的选择也就不同，那相应的化学势也不同，这样说对不对

答：不对。溶质的浓度表示方式不同，则所取的标准态（即那个假想状态）也不同，它们在那个假想状态时的化学势是不相等的。但是，物质在该溶液中的化学势只有一个数值，是相同的。

· 二组分理想溶液的总蒸气压，一定大于任一组分的蒸气分压，这样说对不对？

答：对。因为二组分理想溶液的总蒸气压等于两个组分的蒸气压之和。

· 在室温下，物质的量浓度相同的蔗糖溶液与食盐水溶液的渗透压是否相等

答：不相等。渗透压是溶液依数性的一种反映。依数性只与粒子的数目有关，而与粒子的性质无关。食盐水中，会离解成两个离子，所以物质的量浓度相同的食盐水的渗透压可以是蔗糖溶液渗透压的两倍。

· 农田中施肥太浓时植物会被烧死。盐碱地的农作物长势不良，甚至枯萎试解释其原因

答：这是由于 p_p 在庄稼的细胞内和土壤中的化学势不等，发生渗透造成的。当土壤中肥料或盐类的浓度大于植物细胞内的浓度时， p_p 在植物细胞中的化学势比在土壤中的要高，水就要通过细胞壁向土壤中渗透，所以植物就会枯萎，甚至烧死。

· 液态物质混合时，若形成液态混合物，这时有哪些主要的混合性质

答：混合时体积不变，总体积等于各个纯液态物质体积的加和；焓值不变；混合熵增加；混合自由能下降，即：

$$\Delta_{\text{混合}} \Delta \Delta \Delta, \Delta_{\text{混合}} \Delta \Delta \Delta, \Delta_{\text{混合}} \Delta \Delta \Delta, \Delta_{\text{混合}} \Delta \Delta \Delta$$

· 北方人冬天吃冻梨前，将冻梨放入凉水中浸泡，过一段时间后冻梨内部解冻了，但表面结了一层薄冰。试解释原因？

答：凉水温度比冻梨温度高，可使冻梨解冻。冻梨含有糖分，故冻梨内部的凝固点低于水的冰点。当冻梨内部解冻时，要吸收热量，而解冻后的冻梨内部温度仍略低于水的冰点，所以冻梨内部解冻了，而冻梨表面上仍凝结一层薄冰。

第五章 化学平衡

· 反应达到平衡时，宏观和微观特征有何区别？

答：反应到达平衡时，宏观上反应物和生成物的数量不再随时间而变化，好像反应停止了。而微观上，反应仍在不断的进行，反应物分子变为生成物分子，而生成物分子又不断变成反应物分子，只是正、逆反应的速率恰好相等，使反应物和生成物的数量不再随时间而改变。

· 为什么化学反应通常不能进行到底？

答：严格讲，反应物与产物处于同一系统的反应都是可逆的，不能进行到底。只有逆反应与正反应相比小到可以忽略不计的反应，可以粗略地认为可以进行到底。这主要是由于存在混合自由能的缘故，反应物与产物混合，会使系统的自由能降低。如果没有混合自由能，在自由能对反应进度的变化曲线上，应该是一根不断下降的直线，不会出现最低点。如果将反应在平衡箱中进行，反应物与生成物的压力都保持不变，反应物与生成物也不发生混合，反应物反应掉一个分子，向平衡箱中补充一个分子。生成一个生成物分子，则从平衡箱中移走一个分子，这样才能使反应进行完全。

· 什么是复相化学反应？其平衡常数有何特征

答：有气相和凝聚相（液相、固体）共同参与的反应称为复相化学反应。对凝聚相，只考虑是纯态的情况，纯态的化学势就是它的标准态化学势，所以复相化学反应的标准平衡常数只与气态物质的压力有关。

· 什么是物质的解离压？

答：在一定温度下，某纯的固体物质发生解离反应，如果只产生一种气体，达到平衡

时，这气体的压力就称为该固体在该温度时的解离压。如果产生的气体不止一种，达到平衡时，所有气体压力的总和称为该固体在该温度时的解离压。显然物质的解离压在定温下有定值。

· 什么是标准摩尔生成自由能？

答：因为自由能的绝对值不知道，所以只能用相对值，需要规定一个共同的标准。即将标准压力下稳定单质（包括纯的理想气体，纯的固体或液体）的生成自由能看作零，在标准压力下，反应温度时，由稳定单质生成计量系数 ν_i 的物质时，标准摩尔自由能的变化值称为物质的标准摩尔生成自由能，用符号 $\Delta_f G_m^\ominus$ 表示。热力学数据表上一般列出的是在 298.15 K 时的数值。

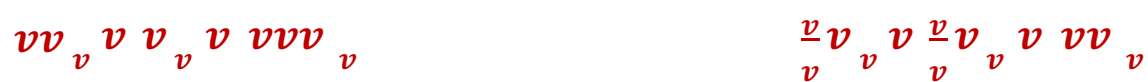
· 根据公式 $\Delta_r G_m^\ominus = \sum \nu_i \Delta_f G_m^\ominus$ ，所以说 $\Delta_r G_m^\ominus$ 是在平衡状态时的自由能的变化值，这样说对不对

答：不对。在等温、等压、不作非膨胀功时，化学反应达到平衡时的自由能的变化值等于零，这样才得到上述公式。而 $\Delta_r G_m^\ominus$ 是指在标准状态下自由能的变化值，在数值上等于反应式中各参与物质的标准化学势的代数和，即： $\Delta_r G_m^\ominus = \sum \nu_i \mu_i^\ominus$ 因此不能认为 $\Delta_r G_m^\ominus$ 是在平衡状态时的自由能的变化值，否则在标准状态下。它的数值永远等于零。

· 在一定的温度、压力且不作非膨胀功的条件下，若某反应的 $\Delta_r G_m^\ominus > 0$ ，能否研制出一种催化剂使反应正向进行？

答：不能。催化剂只能同时改变正向和逆向反应的速率，使平衡提前到达，而不能改变反应的方向和平衡的位置，催化剂不能影响 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的数值。用热力学函数判断出的不能自发进行的反应，用加催化剂的方法也不能使反应进行，除非对系统做非膨胀功。

· 合成氨反应的化学计量方程式可以分别用如下两个方程来表示，两者的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 和 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的关系如何？



答： $\Delta_r G_m^\ominus$ 的下标“m”表示反应进度为 ξ 时自由能的变化值，现在两个反应式中各物的量成倍数关系，当反应进度都等于 ξ 时，得：

$$\Delta_r G_m^\ominus = \sum \nu_i \mu_i^\ominus \quad \Delta_r G_m^\ominus = \sum \nu_i \mu_i^\ominus$$

· 工业上，制水煤气的反应方程式可表示为：



以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/387154102020006045>