**第三章 复习题解答和习题**

#### 复习思考题解答

#### 一、选择题

#### 1．以下过程中属可逆过程的是 ( )

#### (a) 系统能恢复原状的过程；(b) 可反向进行的化学反应；(c) 1，273K时水的气化；(d) 工作效率的热机工作过程

#### 答：选d。

#### 关于可逆过程，首先应该明确可逆过程是以可逆方式进行的过程。可以是单向的过程，也可以是可逆循环的过程。所以选项(a )错误，系统能复原不代表可逆过程。选项(b)错误。可反向进行的化学反应是可逆反应，但是可逆反应不是热力学可逆过程。可逆过程的特点：状态变化时推动力与阻力相差无限小，系统与环境始终无限接近于平衡态；过程中的任何一个中间态都可以从正、逆两个方向到达；系统变化一个循环后，系统和环境均恢复原态，变化过程中无任何耗散效应。从以上特点可知可逆反应不是热力学可逆过程。选项(c)也不符合可逆过程特点。选项(d)描述的是以卡诺循环方式工作的卡诺热机的效率。

#### 以下说法有错的是( )

#### (a) 自发过程必然是不可逆过程；(b) 不可逆过程不全都是自发过程；

#### (c) 凡自发过程都要对外做功； (d) 凡非自发过程都要消耗外功

#### 答：C。

#### 选项(a)自发过程都是不可逆过程，这句话正确。选项(b)正确，例如气体的压缩过程就是不可逆过程，是非自发过程。选项(C)错误，例如气体向真空自由膨胀属于自发过程，但并没有对外做功。选项(d)正确。

#### 3. 克劳修斯不等式≥0中，热量*Q*是指( )；不等式中的温度*T*是指（ ）

#### (a) 环境实际吸收或放出的热量；(b) 系统实际吸收或放出的热量；

#### (c) 可逆过程中，系统实际吸收或放出的热量；(d) 可逆过程中系统的温度；

#### (e) 环境的温度；(f) 不可逆过程中环境的温度

#### 答：（b）（e）。

#### 克劳修斯不等式≥0的意义是在任一热力学过程中，体系的熵变总是大于或等于实际过程的热温商。因此，式中热量*Q*是指系统实际吸收或放出的热量。温度*T*是指环境的温度，在可逆过程中，体系温度等于环境温度。

4．某物系在始态A和终态B之间有：可逆途径I和不可逆途径Ⅱ，此时有( )

；；；

答：（3）。

熵是状态函数，其变化值只取决于系统的始、终态，与途经无关。因此(3)正确。

5．以下能用来判断过程可逆与否的是\_\_\_\_\_\_，判断过程自发与否的是\_\_\_\_\_\_

(1) ；（2）；（3）； (4) 

答：(1)(4)；(1)(4)。

判断过程可逆与否的是克劳修斯不等式≥0。>号，表明过程为不可逆，=号表示可逆过程。所以必须求出系统熵变和热温商进行比较。而在隔离系统，热为0，所以只需计算出隔离系统的熵变即可进行判断，大于0，则为不可逆，等于0为可逆。所以，选项(1)正确。选项(4)是把系统和环境放在一起考虑，作为大的隔离系统处理，因此也是正确的。判断过程自发与否的是也是（1）（4）。因为只有在隔离系统，不受外界影响，若发生了一个过程，熵必定增大，必定是自发的过程。如果熵不变，则系统处于平衡状态。

6．在标准压力时l mol的Ar气在反抗外压0.1作不可逆绝热膨胀，则有( )

(1) (2) 

(3) (4) 

答：（4）

因为是不可逆绝热膨胀，*W* < 0，*Q* = 0，Δ*U* < 0，环境熵变为0，所以系统熵变大于零。因此，选项(1)(2)(3)错误；Δ*H = Cp,m*(*T2-T1*)，因为绝热可逆膨胀降温，所以Δ*H* < 0，因此，选项(4)正确。

7**.** 以下式子中，不受可逆条件限制的是( )

(1)；(2) ；(3)；

(4) 

答：(3)。

选项（1）是在绝热可逆过程的条件下推导而得的。选项（2）是可逆热机的效率。选项（4）是等温可逆过程的体积功公式。只有选项（3）是不受可逆限制，是系统的任意变化过程的熵变。

8．可用公式来计算系统熵变的是\_\_\_\_\_。

(1) 可以逆向进行的化学反应；(2) 正常熔点或沸点下的熔化或气化过程；

(3) 理想气体无非体积功的等温过程

答：（2）。

只有可逆过程的熵变才能用变化过程的热温商来计算。而正常熔点或沸点下的熔化或气化过程可近似看作可逆过程。

9．对一般的化学反应，可用以下哪个公式计算熵变?

(1) (2)  (3) 

答：（2）。

只有可逆学反应的熵变才能用化学反应热效应除以温度的热温商来计算。而（2）中的公式是等温过程计算熵变的通用方法。

10．以下情况中，可用作反应方向判据的是­­­­­\_\_\_\_\_\_\_。

(1) 反应温度很低而热效应很大；(2) 反应温度很高；(3) 反应系统熵变非常大

答：（1）

反应方向判据的实质应该是吉布斯自由能判据。在等温等压不作非体积功的条件下，从Δ*G* 可以看出：热力学过程的自发性是由两个方面的因素决定的。一个是热效应Δ*H*，它的负值越大，Δ*G*的负值也将增大，过程的自发性便越大；另一个因素是*T*Δ*S*，在定温下此值由过程的熵效应来决定，Δ*S*增加将使Δ*G*的负值增大，过程的自发性也越大。温度较低时，*T*Δ*S*的数值较小，Δ*G*的数值和符号主要由Δ*H*来决定；但当温度升高时，情况会发生变化。因此，选项（1）正确。

11**.**气相反应在298 K的，说明在标准态下\_\_\_\_\_。

(1) 可对外做514.2 kJ的膨胀功；(2) ，故此反应不能发生；

(3) 完成1单位量的反应，要吸热514.2 kJ；(4) 该反应能逆向自发进行

答：（2）（4）正确。

Δ*G*是系统能否做出非体积功的量度，（1）错。Δ*G*不是热效应，（3）错。该逆向反应在标准态下的Δ*G* < 0，在标准态这一等温等压非体积功为零的条件下，说明该反应可以逆向自发进行。

12．下列各表达式既是化学势，又是偏摩尔量的是哪一个?( )

(1)；(2) ；（3）；（4）

答：（4）。

根据化学势和偏摩尔量的概念判断。

13．以下属强度性质的是( )

（1）G； (2) ； (3)； (4)； (5) ； （6）

答：（3）（4）。

与物质的量无关的状态性质为强度性质，只有（3）（4）符合。

14**.** 在正常沸点时，液相苯（l）和气相苯（g）的关系是（ ）

（1）； （2） ；（3）； (4)

答：（1）（2）。

单组份相平衡的条件，化学势相等。偏摩尔吉布斯自由能即是化学势，因此，（1）（2）都正确。（3）中的热力学能不可能相等，因为相变化有热效应和功的改变。（4）无意义。

15．在不做其它功的封闭系统中，不能使用4个特征微分方程的是( )

（1）理想气体的状态变化；(2) 气相化学反应；(3) 有沉淀析出或气体产生的化学反应。

答：（2）（3）。

特征微分方程式，适用于除体积功外无其他功的单相封闭系统。

16．化学反应在等温等压下可以自发进行的判据是（ ）

（1）；（2）；（3）；

（4）；（5）； （6）

答：（3）（6）。

（1）和（2）只考虑了热效应或熵效应，不全面。（4）没有表达清楚是否与非体积功比较。（5）只考虑了标准态下的Gibbs自由能变。

17．式中*p*表示：

(1) 系统各物质的分压和；(2) 反应物起始压力； (3) 总压； (4) 分解压力

答：（1）（3）。

由道而顿分压定律可知*p*为系统各物质的分压和，即总压。

18．温度不变而总压力增加时，增加的反应是：

(1) NH4Cl(s)分解；(2) 工业合成HCl气；(3) H2、O2燃烧

答：（3）。

根据可得。

19．注射器筒中有NO2和N2O4的混合气体，2NO2 (棕色)  N2O4 (无色)，当活塞快速推进时，观察到的现象是（ ）

(1) 棕色消失成无色；(2) 棕色逐渐变浅；(3) 棕色先加深后变浅；(4) 棕色越来越深。

答：(3)。

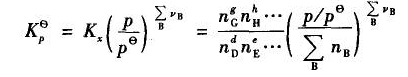
开始因体积变小，各物质浓度增加，棕色加深；随着反应向体积减小方向进行，生成无色的N2O4，整个体系颜色变浅。

20．定温定压的氧化塔中，进行反应，此时若加入定量N2气，则会改变的量是（ ）

（1）； （2）； （3）； （4）

答：（1）（2）（3）。

这是惰性气体对反应平衡的影响。根据：



当温度不变，不变。本题为，总压不变，由于惰性气体的加入导致物质的总量增加，使减小，平衡左移。所以、也减小。不会改变的是反应的标准Gibbs自由能变的值，因为温度不变，标准平衡常数不变。

**二、简答题**

**1、**可逆过程和不可逆过程的特征是什么?

答：可逆过程：（1）状态变化时推动力与阻力相差无限小，体系与环境始终无限接近于平衡态；（2）过程中的任何一个中间态都可以从正、逆两个方向到达；（3）体系变化一个循环后，体系和环境均恢复原态，变化过程中无任何耗散效应；（4）等温可逆过程中，体系对环境作最大功，环境对体系作最小功。

不可逆过程：

（1）自然界中所有发生的实际过程都是不可逆过程；（2）当一个系统发生一个不可逆过程后，如果要让它恢复原状，环境的状态就产生了变化。即体系变化一个循环后，体系复原了，但是环境一定不能复原。（3）要使系统复原，环境对系统所作的功要比原来不可逆过程进行时从系统传给外界的能量大，对比之下，外界就付出了代价。

**2、**自发过程的特征是什么?

所谓自发过程，是指没有外力的推动，便能自动进行的过程。特征：（1）所有自发进行的过程都是单向的，即：自发过程发生后都不会自动恢复原状，除非有外界的干涉。（2）当一个系统自发进行某一过程后，系统可以因外界的干涉恢复原来的状态，但外界却发生了变化，即环境没有恢复原来的状态。（3）在让系统恢复原状的过程中，外界对系统所作的功要比原来过程自发进行时从系统传给外界的能量大，对比之下，外界就付出了代价。（4）在一定条件下，自发过程具有一定的方向，因而具有不可逆性，不可逆性乃是自然界事物运动发展的一条普遍规律。或者说，**一切自发过程都是不可逆的。**

3、如何计算不可逆过程的熵变?

答：通过设计始终态相同的可逆过程来计算。

4、指出下列错误说法的原因：

(1) 熵变等于热温商；(2) 绝热过程都是等熵过程；(3) 可用判断系统过程可逆与否

答：（1）只有可逆过程的熵变等于热温商；不可逆过程的熵变大于热温商；（2）只有绝热可逆过程才是等熵过程。（3）对于孤立系统或绝热过程才可以用判断系统过程可逆与否。

1. 熟悉理想气体在状态变化时熵变的各种计算公式。

答：略。

6、根据熵是系统混乱度的观点，判断下列等温等压过程熵变是大于0、小于0或等于0？

(1) N2和O2混合气体的可逆绝热压缩；

(2) 298K、1；

(3) 2Cu(s) + O2 (g) == 2CuO(s)；

(4) 理想气体等温膨胀；

(5) 过冷水结冰的自发过程

答：（1）系统熵变等于0，因为是绝热可逆过程。

1. 熵变大于0，因为水由液体变气态，混乱度增加。
2. 熵变小于0，因为混乱度降低。
3. 熵变大于0，因为混乱度增加。
4. 熵变小于0，因为混乱度降低。

7、试分别以*p-V*图和*T-S*图画出卡诺循环，并标明系统所做功的面积。

答：略。

1. 化学变化的熵变如何计算?

答：（1）通常根据物质的规定熵值计算，即：



（2）也可以根据可逆化学反应热温商计算。

Δ*S* =

（3）根据Δ*G* 可以求得等温反应的熵变。

9、一般情况下为什么不能用来判断化学反应的方向?

答：反应方向判据的实质应该是吉布斯自由能判据。在等温等压不作非体积功的条件下，从Δ*G* 可以看出：热力学过程的自发性是由两个方面的因素决定的。一个是热效应Δ*H*，它的负值越大，Δ*G*的负值也将增大，过程的自发性便越大；从本质上来说：一Δ*H*相当于该过程在始态和终态的能量差，反映了产物和反应物中化学键的相对强度，一Δ*H*值大，就是原子在产物中的结合要比在反应物中牢固、稳定，越牢固、越稳定，越有利于反应的进行。这种放热效应的因素可以理解成是一种“稳定性”的因素。另一个因素是*T*Δ*S*，在定温下此值由过程的熵效应来决定，Δ*S*增加将使Δ*G*的负值增大，过程的自发性也越大。本质上来说：△*S*项反映了反应前后的粒子数目、空间构型、能级分布的变化等统计效应，Δ*S*值大，即要求原子在产物中的结合比在反应物中松弛、混乱、无规则。越松弛、越混乱、越无规则，越有利于反应的进行。这种熵效应增大的因素可以理解成是一种“混乱性”的因素。就系统本身看来，在一般情况下，“稳定性”和“混乱性”因素是互相矛盾的，因为能量低的状态常常是分子的排列方式比较整齐的状态，较有规则的状态；而熵值大的状态却必然是微观状态数较多、较无秩序的状态，组成系统的各质点比较活跃，因而是能量较高的状态。而吉布斯自由能的变化，Δ*G*恰恰综合反映了这两个因素，在一定温度的条件下，把二者统一起来，全面的考虑问题，从而可以对化学反应的方向作出正确的判断。温度较低时，*T*Δ*S*的数值较小，Δ*G*的数值和符号主要由Δ*H*来决定，“稳定性”因素是主要方面；但当温度升高时，情况会发生变化，*T*Δ*S*的数值逐渐增大，当增到足够大时，“混乱性”因素成了主要方面。

1. 使用吉布斯自由能判据的条件是什么?是否所有的化学反应都可以用吉布斯自由能变化值判断过程方向?举例说明。

答：等温等压非体积功为零的条件下，吉布斯自由能判据为。式中等号用于可逆平衡过程，不等号用于不可逆自发过程。并不是所有的化学反应都可以用吉布斯自由能变化值判断过程方向，比如电池中的反应，因为有体积功存在。又如非等温等压反应，也不适用。

11、以下说法是否正确?为什么?

(1) 苯在氧弹中燃烧不做体积功，故苯燃烧反应无自由能变化；

(2) 等温等压下的聚合反应若能自发进行，则一定是放热反应；

(3) 苯在CCl4中的溶解热几乎为零，故苯不会自发溶于CCl4中；

(4) 因为用做判据，故G < 0的过程只有在等温等压时才可能出现。

答：（1）错。亥姆霍兹自由能是衡量等温过程系统的做功能力；Gibbs自由能是衡量等温等压条件下系统做非体积功的能力。虽然苯在氧弹中燃烧不做体积功，但是这是一个非等温过程，因此，不能判断自由能为零。

1. 正确。等温等压下的聚合反应若能自发进行，则*G* < 0，聚合反应，混乱度降低，Δ*S*减小，则一定是放热反应；
2. 错。溶解过程都是自发过程，不能用溶解热来判断。
3. 错。其他条件也可能出现G < 0的过程，只是不能做判据。
4. 什么是化学势? 化学势与自由能的关系怎样?

答：广义定义：保持热力学函数的特征变量和除B以外其它组分不变，某热力学函数随物质的量的变化率称为化学势。****

**狭义定义：**在各种偏摩尔量中，以偏摩尔吉布斯自由能*G*m,B在化学上最为重要，称为狭义的化学势，并以符号μ表示，即

。

13、和的含义是什么?它们之间有何联系?化学反应的如何求得?当反应的时，是否说明此反应无法进行?

答：（1）表示一个化学反应发生前后的Gibbs自由能变化值。

1. 表示一个化学反应各物质在标准状态下发生前后的Gibbs自由能变化值。
2. 两者满足范特霍夫等温方程式：。
3. a: **由化合物的标准生成吉布斯自由能计算：**;

b: 由式计算；

c: **由反应的及计算,** 化学反应在等温下进行时有: ;

d: **由可逆电池的电动势计算，**若将化学反应安排成可逆电池，在等温等压下测定其电动势*Ｅ*和反应物的浓度，从而求得标准电动势，由。

（5）根据> 0判断，只表明该反应在标准状态下不能自发进行，并不等于在任何条件下都绝对不能进行，条件改变以后，在外来因素影响下，> 0但是*G* < 0（等温等压，没有非体积功）的反应是可以进行的。

14、平衡常数有无量纲，为什么?

答：平衡常数无量纲。因为，标准平衡常数的定义如下：，式中为任一物质B的平衡分压力，为标准压力，规定为100 kPa。以其化学反应计量式的系数为幂指数的乘积，其商为一常数，它是无量纲的量。

另一定义：，这是**用标准化学势改变值来定义的平衡常数**。**由于定温下**是常数，所以标准平衡常数**仅是温度的函数，无量纲。**

1. 平衡常数之间的关系如何?哪些仅是温度的函数，哪些既是温度，又是压力的函数?

答：分别为用逸度、分压、活度和摩尔分数表示的经验平衡常数。其关系分别为：

；；；；

既是温度，又是压力的函数。仅是温度的函数。

16、讨论：（1）当水槽的进水量与出水量相等时，虽水面高度位置保持不变，但水仍在流动，这例子在哪方面与化学平衡有相同之处? (2) 合成氨平衡常数这说法是否严格? (3) 化学平衡中，压力的影响是通过压力变化引起气体浓度变化而使平衡移动，故压力与浓度对平衡移动影响的规律是一样的，此说法有何不妥?

答：（1）从表观上看，反应终止了而不再继续进行。实际上，反应并未停止，而是正反应和逆反应的速率相等。即化学平衡是一个动态平衡，达到平衡时，各参加反应的物质的浓度都保持定值。

1. 应该表达出什么温度下的标准平衡常数。因为温度不同，平衡常数不同。
2. 根据勒夏特列(Le Chatelier)原理，对气体分子数发生变化的化学反应来说，压力的改变会使平衡发生移动。而浓度对平衡的影响则不受分子数变化的影响。因此，不能等同。

习题

**5．当14 g N2在室温下，通过(a) 等温可逆膨胀，(b) 等温不可逆膨胀，（c）绝热可逆膨胀，把体积增大两倍，试求各过程中系统的熵变、环境的熵变和总熵变。**

解：把该N2视为理想气体，则

（a）等温可逆膨胀：



已知：*V*2/*V*1 = 2；*n* = 14 g / 28 g mol-1 = 0.5 mol

代入，得：

Δ*S*体 = 0.5 mol × 8.314 J K-1 mol-1 × ln2 = 2.88 JK-1

Δ*S*环 = 

Δ*S*总 = Δ*S*体 + Δ*S*环 = 0

（b）等温不可逆过程：

对体系来说，因其始、终态均与（a）相同，熵是状态函数，故Δ*S*体与（a）相同，但是对环境来说，其熵变化与具体的不可逆过程有关。如等温不可逆自由膨胀过程，即

Δ*S*体 = 2.88 JK-1

Δ*S*环 = 0（因自由膨胀做功为0，*Q*环 = 0）

Δ*S*总= 2.88 JK-1

（c）绝热可逆膨胀：

； Δ*S*环 = 0； Δ*S*总 = 0

由上述计算结果可以看出对可逆过程来说，Δ*S*总 = 0；不可逆（自发）过程ΔS总 >0

**10．1 mol苯在正常沸点353 K蒸发，试计算这一过程的*Q、W*，△*U*、△*H*、△*G*、△*A*、△*S*。已知每克苯的蒸发热为395.0 J，计算中可假设蒸气服从理想气体定律。**

**解：**该过程是苯的等温等压可逆相变过程，气体的行为为理想气体，故

*Q* = Δ*H* = 1 mol × 395.0 J·g-1 × 78 g·mol-1 = 30.81 kJ

*W* =

= -1 mol × 8.314 JK-1mol-1 × 353 K = -2.93 kJ

Δ*U* = *Q + W* =（30.81-2.93）kJ = 27.87 kJ

Δ*G* = 0 Δ*A* = *W* = -2.93 kJ

Δ*S* = *Q*R **/** *T* = 30.81 kJ **/** 353 K = 87.28 J K-1

**19．计算下一反应：**

**的、和。假定为常数，试求此反应在798 K时的值。**

**解：**查得各组分的、、为：

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | （） | （） |  |
| CO (g) | 197.907 | -110.524 | -137.269 |
| H2O (g) | 188.724 | -241.827 | -228.597 |
| CO2 (g) | 213.639 | -393.514 | -394.389 |
| H2 (g) | 130.587 | 0 | 0 |

则据

得=（0-394.389+137.269+228.597）kJmol-1 = -28.523 kJmol-1

据

得=（0-393.514+110.524+241.827）kJmol-1 = -41.163 kJmol-1

据

得=（130.587+214.639-197.907-188.724）J·K-1mol-1 = -42.405 J·K-1mol-1

当为常数时，可按公式）

298 K时反应的标准平衡常数为：



故 525℃ 即798K时的*K*值为：



代入数据解得：



故温度升高后，平衡常数减少了。