

普通化学辅导：化学热力学初步与化学平衡常见问题 PDF转换可能丢失图片或格式，建议阅读原文

https://www.100test.com/kao_ti2020/91/2021_2022__E6_99_AE_E9_80_9A_E5_8C_96_E5_c58_91487.htm 1. 关于等容过程

$DU = DQ - DPV$, because $V = C$ (constant), 所以 $DPV = 0$, 那么 $DU = DQ$ (等容)。由于 $DH = DU - DPV$, 因为 $DPV = 0$, 所以 $DH = DU$, 则 $DH = DQ$ (等容)。等压中 $DH = DQ$ (等压), 那么就有 DQ (等压) = DQ (等容)。那么同一反应在等压和等容中 Q 相等。与教材 P77 例 5.5 似乎有些矛盾。请您解释一下, 非常感谢。答: 应当特别注意的是, H 是在等压过程中定义的,

因此 $\Delta H = \Delta U + P \Delta V$ 而不是 $\Delta H = \Delta U - \Delta(PV)$ 也不是 $\Delta H = \Delta U + V \Delta P$ 因为 $\Delta(PV) = V \Delta P + P \Delta V$ 。对于等容过程, 我们可以写出: $\Delta U = Q_v - W = Q_v$ 对于等压过程, 我们可以有: $\Delta U = Q_p - P \Delta V$ 根据 H 的定义: $H = U + PV$ 我们得到: $\Delta H = \Delta U + P \Delta V = Q_p$ 由此我们得出 ΔU 为等容热量, ΔH 为等压热量。二者只有在体系不做功的情况下才相等。

2. 我有一个问题想请教您: 我们认为一个过程的自发性时需要体系的自由能减小, 即体系做非体积功的能力减小。但在这里体积功和非体积功有什么本质的区别呢? 为何做体积功的能力不会降低呢? 答: 你的问题可以分为三个部分。第一, 什么是非体积功? 第二, 它与体积功有何异同? 第三, 为什么 Gibbs 自由能只与非体积功有确定关系, 而与体积功没有相应关系? 第一个问题: 什么是非体积功? 简单地说, 非体积功就是除体积功之外体系所做的一切功。非体积功通常指电功。第二个问题:

非体积功与体积功有何异同? 我们知道, 体系体积膨胀或

压缩都会做体积功（正值或负值）。除了体积功之外，氧化还原反应还可以产生电流、做电功，即通过电子转移（电流）对外部做功。从性质上看，它们没有任何共同之处。第三个问题：为什么Gibbs自由能只与非体积功有确定关系，而与体积功没有相应关系？由G和 ΔG 的定义我们知道，G必然与非体积功有联系（具体关系可以参考我们在课堂上的推导）。但是在G的定义中，H和S都与体系的热量有关，而与体积功没有必然联系。还要补充一点，Gibbs自由能变化的负数等于体系所做的（最大）非体积功。所以，“随着体系的自由能下降”，体系所做非体积功应当是上升而不是“下降”。

3. 但我还是不太明白体积功和非体积功都是功，他们本质上有什麼区别呢？答：从功的本意来讲，一个力作用于物体，使物体移动一定距离，我们就称该力对物体做了功。但从力的形式上来说，可以是多种多样的。可以是气体膨胀，可以是电力推动，也可以核动力带动。无论什么力做了功，我们都称之为功。但是它们的来源可以完全不同。在进一步学习普通化学后，特别是学习了电化学部分以后，我们就会对功的不同起源有更深入的了解。

4. 上次您讲到G（自由能）代表系统对环境作的其他功。那么既然自发反应都有G答：你提了一个好问题。这个问题也就是热力学第二定律的中心思想。首先，从课堂推导我们知道： $-\Delta G$ 是等温等压下体系所能做的最大其它功，也就是说，只有可逆过程体系做的其它功才等于 $-\Delta G$ ，而不可逆过程所做的其它功都小于 $-\Delta G$ 。那么，不可逆过程中所做的其它功为什么会小于可逆过程？它们之间的差值究竟跑到哪里去了？回答这个问题，我们需要回顾一下G的引入过程。我们在课堂上讲到，

“ 封闭体系的 ΔG 的意义等价于孤立体系的 ΔS ,即：平衡或可逆过程二者均为0，不可逆过程时， $\Delta S > 0$ ， ΔG 那么，我们就可回答上面的问题了。不可逆过程的其它功小于可逆过程是因为体系的熵增加了。热力学中把这种由于熵增所引起的做功减少称作“ 能量耗散 ”。这部分能量被体系所吸收，增加了体系的混乱度。你再次提到“ 什么是其它功 ”（前面新星同学问过）。其它功是对除体积膨胀功以外体系所有做功的统称。在化学体系中，通常指电功。当然化学反应放热也可以转化为功（热功同质）。

5. Carnot热机功率为什么除以 $Q(T_h)$? 答：卡诺循环的四个过程中只有两个步骤有热交换，即两个等温可逆过程，其中高温吸热(Q_{ab})、低温放热(Q_{cd})。卡诺希望体系所吸收的全部热量 Q_{ab} 全部转换为功，所以定义热机效率为 W_{net}/Q_{ab} 。

6. 热机功率究竟是如何定义的？ 答：如果是指“ 热机效率 ”的话，那么热机效率是卡诺热机在完成一个循环后所做净功与体系吸收热量之比，即：
$$\epsilon = W_{net}/Q_{ab}$$
 代入 W_{net} 和 Q_{ab} 的表达式后得到：
$$\epsilon = 1 - T_l/T_h$$

100Test 下载频道开通，各类考试题目直接下载。详细请访问 www.100test.com