

物理化学 答疑解惑

刘长俊 ◎ 编著

$$dU = TdS - pdV$$

$$dH = TdS + Vdp$$

$$dA = -SdT - pdV$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

物理化学答疑解惑

刘长俊 编著

中国城市出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

物理化学答疑解惑/刘长俊编著. —北京: 中国城市出版社, 2015. 7

ISBN 978-7-5074-3035-6

I. ①物… II. ①刘… III. ①物理化学-自学参考资料 IV. ①O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 160794 号

本书收集整理编写了 750 个关于物理化学理论以及与实际学习应用相联系的问题, 以答疑解惑的方式进行了分析阐述。全书编为十章, 涵盖了热力学第一定律、热力学第二定律、多组分体系热力学、相平衡、化学平衡、电化学、化学动力学、表面化学和胶体化学等内容。

本书对高等院校的大学生、研究生可作复习钻研物理化学的课外辅导用书, 对各类院校讲授物理化学课程的广大教师可作教学参考用书, 对与物理化学有关的科技工作者也有一定的实际参考之用。

责任编辑: 贾俊姝

责任校对: 李美娜

物理化学答疑解惑

刘长俊 编著

*

中国城市出版社出版、发行 (北京海淀三里河路 9 号)

各地新华书店、建筑书店经销

霸州市顺浩图文科技发展有限公司制版

北京圣夫亚美印刷有限公司印刷

*

开本: 787×1092 毫米 1/16 印张: 31 字数: 692 千字

2018 年 7 月第一版 2018 年 7 月第一次印刷

定价: 78.00 元

ISBN 978-7-5074-3035-6

(904080)

版权所有 翻印必究

如有印装质量问题, 可寄本社退换

(邮政编码 100037)

作者简介

刘长俊 男 1941年生 沈阳建筑大学材料科学与工程学院教授 2005年退休

1. 1965年末毕业于东北工学院(现东北大学)理学系冶金物理化学专业(学制5年半);

2. 大学毕业后,曾在企业里从事精密合金和铁合金的研究、生产等技术工作;“文革”期间,还当过二年“五七”战士。多次受到单位的表彰和奖励;

3. 1978年6月至退休,于现沈阳建筑大学从事教学工作。在校期间还兼职负责创办了沈阳建筑工程学院(建筑大学)新型建筑材料试验厂,主持研制开发生产混凝土外加剂;

4. 在校工作期间,多次获得了那个年代学校的优秀教师、先进工作者、优秀班主任、模范班主任、优秀共产党员等各种光荣称号和奖励。还曾获得了那个年代的沈阳市曾宪梓奖教金,并先后5次获得沈阳市的优秀教师、优秀思想工作者、“三育人”先进个人等光荣称号;

5. 在国内核心期刊发表论文20余篇;

6. 出版著作:①《物理化学400问》(辽宁教育出版社,1985);②《热力学微分关系式》(辽宁科技出版社,1994);③《混凝土配合比设计手册》(辽宁科技出版社,1994);④《相律及相图热力学》(高等教育出版社,1995);⑤《铁合金辞典》(辽宁科技出版社,1996);⑥《建筑实用大词典》一书中为建筑材料篇的主编和全书的主要审校者(沈阳出版社,1992);⑦《建筑科学知识大全》(参编)(沈阳出版社,1990)。

前言

物理化学是高等院校化学、化工、冶金、材料(金属材料、无机非金属材料、高分子材料)以及轻工、纺织、环保、医药、资源利用、农业土壤等诸多专业必修的技术基础课。显然,学好物理化学对学好相应的专业课具有十分重要的意义。

物理化学具有理论严谨、概念抽象、公式繁多且应用条件苛刻等特点,是一门逻辑思维极强的学科。因而,对广大学生和教师来讲,都从不同的角度感到这门课程的难度较大,初学者甚至感到有点“玄”。学过物理化学的人,在应用物理化学理论思考、解答、处理问题时,往往产生困惑,稍有不慎就会出错。究其根源,都是由于对物理化学的基本理论,即对物理化学的基本概念和基本原理掌握得不够透彻所致。

众所周知,基本概念和基本原理是一门学科的基础,又是一门学科的灵魂,它们对实践具有方向性和指导性的作用。为了加强对物理化学理论方面的理解,作者于1985年曾与车荫昌教授共同编著出版了《物理化学400问》一书,解答了一些疑难问题,澄清了一些易混淆的概念,纠正了一些似是而非的理解和不注意公式应用条件所犯的 errors,收到了较好地反响。本书延续《物理化学400问》的风格,不是简单机械地去重复教科书中的内容,而是以思考和质疑的方式提出问题,然后以答疑解惑的方式,由浅入深并尽可能准确详细地予以阐述,力使启发、帮助读者对物理化学的基本概念和基本原理得以深入思考、领会和理解,实现对物理化学理论的灵活应用、辩证应用和准确应用。对物理化学各章中的重点和难点问题以及工科院校由于学时所限未能深入讲解却又需理解透彻的一些问题,都适当地加深和扩展了相关内容,供读者参考。

本书全部严格地执行国家标准和ISO国际标准关于物理量的表示方法及其运算规则的相关规定,认真贯彻使用国际单位制(SI)和国家法定计量单位。1983年7月1日起,开始实施GB 3102.8—82等国家标准并使用国际单位制(SI)和以SI单位为基础的国家法定计量单位。这对物理化学这门学科来讲,不只是一个量和单位的简单换算使用问题,而是涉及学科术语、物理量及其变化量的物理意义和相关计算公式如何严谨准确予以描述的问题;还涉及对废止使用的旧的计量单位(当量、克当量)以及与其相关的规则、定律等如何加以修正并转换为以法定计量单位(摩尔)来进行表述等问题。对后面这些问题的解决,各种版本的物理化学教材都在不断地完善。本书也以问题的方式提出,并予以分析解答,以加强读者对这些物理化学相关理论内容的深入理解。

本书是针对在校学习物理化学的本科生和研究生、各类学校讲授物理化学的广大教师以及从事与物理化学有关的科技工作者。研读本书,对上述人员学好、讲好用好物理化学理论,将会起到一定的辅导和参考作用。

本书是作者把在校任教期间所积累的教学卡片进行了整理、编排而成。对《物理化学400问》一书中的部分精致内容,经修订后也编入了本书。当年所参阅的一些版本的物理化学教科书和专著列入书后参考文献,本书中有些问题的解答甚至直接引用了上述某些书中的精辟论述。在此,向这些书的作者们表示衷心地感谢。

本书的成稿,还要衷心地感谢自己的恩师——东北大学车荫昌教授。车老师是作者大学时代物理化学课程的启蒙教师,对本书的筹划和编写,曾给予积极地支持和建议,并审阅了部分书稿。

由于作者水平有限,书中的缺点和错误在所难免,有些问题的提出和解答也不一定是最佳的和唯一的,敬请读者不吝批评指正。

作 者

2014 年 5 月于沈阳

目 录

前言

第一章 热力学第一定律	1
1 什么是热力学?“热力学就是研究物质热运动规律的一门科学。”这种理解对吗?	1
2 热力学的用途极为广泛。所以,把热力学用于化学反应时,“它不仅可以在给定的条件下化学反应的方向、条件和限度,而且还能确定反应进行的速度以及反应时生成了什么样的中间产物等。”这种理解对吗?	1
3 “用热力学理论判断能发生的反应或过程,实际上就一定可能发生;用热力学理论判断不能发生的反应或过程,则实际上就一定不能发生。”这种理解对吗? 为什么?	1
4 怎样理解、区分容量性质和强度性质?	1
5 根据道尔顿分压定律,对任意组成的低压混合气体,其总压 p_i 等于其中各气体组分的分压 p_B 之和, $p_i = \sum_B p_B$ 。由此似乎可得出“压力具有加和性,压力是容量性质”的结论。这个结论对吗? 为什么?	2
6 什么是热力学状态函数? 它具有哪些特征? 何谓状态函数法?	3
7 “状态函数就是描述体系状态的宏观性质。因为体积是热力学状态函数,而体积是长、宽、高的乘积。所以,体系的长、宽、高也是体系的热力学状态函数。”这种理解对吗? 试详述其理由。	3
8 是否所有的状态函数都确定后,体系的状态才能确定? 怎样确定描述体系状态所需要的独立状态函数的数目?	4
9 什么叫状态公理? 它有何用途?	4
10 为什么说“对纯物质均相体系或组成恒定的多组分物质体系(无相变化、无化学变化),只要用两个独立的状态函数就可以确定其状态”呢?	5
11 对任一纯物质的单相体系,根据状态公理,通常用两个强度性质 p 、 T 即可确定它的状态。然而,对理想气体,其状态方程为 $pV=RT$,由此可知 $p=RT/V=f(T,V)$,这岂不是由一个强度性质 T 就可以确定它的状态了吗? 与状态公理矛盾否?	5
12 什么是热力学中的平衡态? 热力学中的平衡态与力学中的平衡态是否相同?	5
13 在定义热力学平衡态时所谈及的“不受外界影响”的含义是什么? 试用例加以说明。	6
14 在热力学研究中,为什么要提出平衡态这一概念呢?	6
15 何谓稳定状态? 它与平衡状态有何区别?	6
16 何谓热力学第零定律? 它有什么重要意义? 热平衡与热力学中的平衡态有无区别?	7
17 体系的“平衡”与“均匀”有什么区别和联系?	7
18 “平衡”与“过程”是矛盾的还是统一的?	7
19 何谓准静态过程? 提出准静态过程有什么意义? 它与可逆过程有何区别和联系?	7
20 可逆过程的特征有哪些? 它和不可逆过程的根本区别在哪里?	8
21 可逆过程和循环过程是否相同?	8
22 可逆化学反应与可逆过程、不可逆化学反应与不可逆过程,在可逆与不可逆的概念上是否一致? 为什么?	8
23 既然可逆过程实际上并不存在,为什么在热力学中还要引入这个概念? 它有什么重要意义?	9

24	如何判断一个已经进行了的过程是可逆过程还是不可逆过程?	10
25	等温、等压过程与恒温、恒压过程是否一回事? 为什么把 $T_1 = T_2 = T_{\text{环}}$ 的过程和 $p_1 = p_2 = p_{\text{环}}$ 的过程分别看作是恒温、恒压过程?	10
26	“服从状态方程 $pV=nRT$ 的气体,都是理想气体。”这种理解对吗? 那么,怎样完整的定义理想气体呢?	10
27	对于理想气体,依据状态公理,若知道 U, H 或 U, T 或 H, T , 能否确定它的状态? 为什么?	10
28	由 p, V, T 描述的理想气体,在等容、等压、等温和绝热过程中,能独立改变的状态函数的数目是多少?	11
29	对纯物质均相体系或恒定组成的多组分体系的状态,为什么可用平面坐标图中的一点来表示? 其可逆过程为什么可用该图中的一条连续的光滑的曲线来表示? 对不可逆过程,可否也用该图中的一条连续的光滑的曲线来表示?	11
30	在气体体积功的计算式 $\delta W = -p_{\text{环}}dV$ 或 $W = -\int_{V_1}^{V_2} p_{\text{环}}dV$ 中,为什么要用环境的压力 $p_{\text{环}}$? 在什么情况下可以用体系的压力 p ?	11
31	$p_{\text{环}}dV, p_{\text{环}}\Delta V, p dV, \sum p_{\text{环}}dV, p_{\text{环}}\int_{V_1}^{V_2} dV, \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{环}}dV, \int_{V_1}^{V_2} p dV$ 等具有怎样的含义和适用条件?	11
32	“凡是体系的温度升高,就一定吸热;温度不变时,则体系既不吸热也不放热。”这种说法合适吗? 举例说明。	12
33	“热和功是过程函数,所以热和功的值仅取决于过程的途径,而与过程的始、末态无关。”这种说法对吗?	12
34	“因为热 Q 和功 W 都与过程的途径有关,所以 $(Q+W)$ 也与过程的途径有关。”这种说法是否正确?	12
35	根据绝热过程 $\delta Q=0$ 的特征,可否得出 $Q=\text{恒量}$ 的结论? 在绝热过程中,体系与环境之间还有没有能量交换?	13
36	当体积变化相同,范德华(Van der waals)气体进行绝热膨胀时,要比理想气体进行绝热膨胀时的温度降低得多,这是为什么?	13
37	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”是永远造不成的?	13
38	隔离体系发生过程时, $\delta Q=0, \delta W=0, dU=0$ 。这是否意味着隔离体系内部不做功,没有热交换,也没有内能?	13
39	“根据热力学第一定律,能量是不会无中生有的。所以,当一个体系要发生对外做功的过程,就必须从环境吸收热量,否则就违背了热力学第一定律。”这种理解对吗? 为什么?	13
40	焓的定义式为 $H=U+pV$, 因为 U, p, V 是状态函数,所以 U, p, V 组合成的 H 也是个状态函数。试问,是否任意的状态函数的组合都可构成一个新状态函数?	14
41	理想气体的内能 U 和焓 H 只与温度 T 有关,与体积 V 、压力 p 无关。但根据给定的 p 和 V ,又可以确定 U 和 H 。这是为什么? 二者之间有无矛盾?	14
42	理想气体在外压一定条件下绝热膨胀,因为是等压,所以过程的 $Q_p=\Delta H$; 又因为绝热,所以 $Q=0$ 。由此可得 $\Delta H=Q_p=0$ 的结论。这个结论对吗? 为什么?	14
43	对于一个不做非体积功($W'=0$)的等压过程,其焓变等于该过程的热, $\Delta H=Q_p$ 。那么,对于做非体积功($W'\neq 0$)的变压过程,其焓变等于多少? 如何求算? 它与过程的热有何联系?	14
44	热力学第一定律的微分式 $\delta Q=dU+p dV$ 与焓的微分式 $dH=dU+d(pV)$ 看起来很相似,但为什么 Q 不是状态函数,而 H 却是状态函数?	15
45	在下列可逆过程中,判断气体是吸热还是放热? (1)压力递减的定温过程; (2)容积递减的定压过程; (3)压力和容积均增大 2 倍的过程。	15

- 46 $Q = \Delta U - W$ 和 $Q = \Delta U + \int_1^2 p dV$ 两式一样吗? 15
- 47 如图 2 所示的导热容器,中间以隔板隔开,外界温度恒为 T 。(1)将隔板迅速抽掉,气体自由膨胀到整个容器(活塞不动),问此过程中气体对环境做功及传热各为多少?(2)然后,再用活塞将气体缓慢地压缩到原来体积 V_0 ,此过程中外界对气体做功及传热又各为多少?(3)由于有了过程(2),能否说过程(1)为可逆过程? 15
- 48 理想气体由 p_1, V_1 自由膨胀到 $V_2 = 2V_1$ 状态,此过程 $T_2 = T_1$ 。对此过程,因为 $T_2 = T_1$,所以根据理想气体等温过程方程 $p_1 V_1 = p_2 V_2$,则可得 $p_2 = \frac{1}{2} p_1$ 的结论。试问这个结论对吗? 为什么? 16
- 49 为什么气体自由膨胀过程温度没有发生变化? 16
- 50 下列说法对吗?(1)气体吸热后一定膨胀、内能一定增加;(2)气体膨胀时一定对外做功;(3)气体压缩时一定消耗外功。 16
- 51 如图 3 所示的绝热容器,以隔板分为 A、B 两部分, A 部分装有 1mol 气体, B 部分为真空,将中间隔板抽去后,气体内能是否有变化? 能不能用式 $\delta Q = dU + p dV$ 来分析这一过程? 能不能用式 $T_2 = T_1 \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$ 来计算该过程的末态温度 T_2 或末态压力 p_2 ? 16
- 52 理想气体进行了如图 4 所示的 $1 \rightarrow 2$ 和 $3 \rightarrow 4$ 两过程。图中 T_1 线和 T_2 线为两条恒温线,试比较两过程的 ΔU_{12} 与 ΔU_{34} 、 ΔH_{12} 与 ΔH_{34} 、 W_{12} 与 W_{34} 、 Q_{12} 与 Q_{34} 之间的大小如何? 17
- 53 理想气体从同一始态出发,分别进行等压、等容、绝热三种不同的可逆过程,且发生相同的温度变化 ΔT 。(1)试在 $p-V$ 图上作出上述三条过程曲线;(2)三个过程的末态不同,三个过程的 ΔU 、 ΔH 是否相同? 为什么?(3)若不是理想气体,其 ΔU 、 ΔH 又如何? 17
- 54 可否将只作体积功的封闭体系的热力学第一定律表达式 $\delta Q = dU + p dV$ 改写作 $\delta Q = dH - V dp$? 该式的适用条件如何? 17
- 55 热容是状态函数吗? 既然 C_p 、 C_v 与过程可逆与否无关(见 57 题),而且它们又可用状态函数表示为 $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$ 、 $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$,那么由此是否可以得出 C_p 、 C_v 是状态函数的结论呢? 为什么? 18
- 56 同一种理想气体在不同的过程中,其摩尔热容是否相同? 同一种理想气体在不同温度范围内,其摩尔热容是否相同? 分子自由度不同的理想气体,在等容和等压过程中,其摩尔热容是否相同? 18
- 57 根据热容的定义式 $C_x = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_x$,其中 δQ 与过程有关,而过程又有可逆与不可逆之分。那么, C_p 是否也有可逆过程的 C_p 和不可逆过程的 C_p 之分? C_v 是否也有类似的区分? 18
- 58 式 $C_{p,m} - C_{v,m} = R$ 和 $C_p - C_v = nR$,称作迈耶公式。试问:(1)它们适用于理想混合气体吗?(2)它们是否适用于实际气体?(3)对热容与温度有关的气体能否适用? 19
- 59 何谓迈耶循环? 怎样从迈耶循环导出迈耶公式? 19
- 60 某气体的内能 U 仅是温度 T 的函数,且随 T 的升高而增加,与压力 p 、容积 V 无关。让此气体经历一个恒温 T 可逆压缩到末态。试问:在此压缩过程中,该气体所能达到的末态能否被从相同的始态出发的一个绝热可逆过程所实现? 即恒温 T 可逆过程与绝热可逆过程是否具有相同的始态和末态? 20
- 61 一个绝热可逆过程和一个绝热不可逆过程,是否会同时具有相同的始态和相同的末态? 或者说,对一个绝热不可逆过程,是否可以用一个与其具有相同的始态和相同的末态的绝热可逆过程进行有关计算呢? 举例说明。 20

- 62 理想气体从同一始态出发,经绝热可逆和绝热不可逆两过程后,若到达具有相同体积的末态,那么哪个过程的末态温度高些?为什么? 22
- 63 在 25 °C 时,从气瓶中取出 5 dm³ 气体样品,绝热可逆膨胀到 6 dm³,结果温度降低了 21 °C,问该气瓶中装的是 N₂ 气还是 Ar 气?(气体当作理想气体处理) 23
- 64 式 $\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} n C_{p,m} dT$ 和 $\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} n C_{V,m} dT$ 的适用条件如何?能否用于气化、升华、熔化等相变过程或化学反应过程? 23
- 65 容积为 V 的绝热容器中有一个小的加热器,在绝热容器壁上开一个小孔与大气相通。在 101 325 Pa 的外压下缓慢地将绝热容器内空气从温度 T_1 加热到 T_2 ,问需供给容器内多少热量?(空气当作理想气体处理) 23
- 66 当体系分别进行等压和等容过程时,若两过程吸的热相同, $\delta Q_p = \delta Q_v$, 两过程的温度变化分别为 dT_p 和 dT_v , 两过程的焓变分别为 dH_p 、 dH_v 。试问:哪个过程的温度变化、焓变化和内能变化大些? 24
- 67 不做非体积功($W' = 0$)的任一封闭体系,由 $H = U + pV$ 可导出 $dH = dU + p dV + V dp$ 。将 $dU = \delta Q - p dV$ 代入上式可得 $dH = \delta Q + V dp$,进而可得 $dH = n C_{p,m} dT + V dp$,此式与 H 的全微分式 $dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp$ 相比较,可得 $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V$ 。试问:这个结果对吗?为什么? 24
- 68 何谓热力学状态方程?热力学状态方程与过程方程有何区别与联系? 24
- 69 如图 8 所示,AB 线为理想气体的绝热可逆过程线,CD 线为理想气体的恒温可逆过程线。试问:(1)两线可否应用 $pV = nRT$ 来描述?(2)两线上的点可否用 $pV = nRT$ 来描述?(3)两线上的点可否应用 $pV = \text{恒量}$ 或 $pV^\gamma = \text{恒量}$ 来描述? 25
- 70 在推导理想气体的绝热可逆过程体积功的公式时,是将理想气体绝热可逆过程方程 $pV^\gamma = \text{恒量}$ 代入 $W = -\int_1^2 p dV$ 式中求得的,然而在推导理想气体恒温可逆过程体积功的公式时,却是将理想气体状态方程 $pV = nRT$ 代入 $W = -\int_1^2 p dV$ 中求得的。这岂不是错了吗?为什么? 25
- 71 以理想气体为例,说明什么是多变过程?理想气体的多变过程与其等温、等压、等容、绝热等可逆过程有何联系? 25
- 72 理想气体从状态 A 出发,可以进行各种各样的多变过程,这些过程曲线在 $p-V$ 图上的形状如何? 26
- 73 如图 10 所示的焦耳实验(即气体自由膨胀)。迄今为止,对该过程中体积功等于零($W = 0$)的解释,仍有两种不同说法:第一种说法,认为气体自由膨胀(即气体向真空膨胀)时, $p_{\text{外}} = 0$,故 $W = -p_{\text{外}} \Delta V = 0$;第二种说法,认为气体自由膨胀时,A、B 两容器的总体积未变, $\Delta V = 0$,故 $W = -\sum p_{\text{外}} \Delta V = 0$ 。这两种说法的结论是一样的,即理想气体的内能 U 仅与温度 T 有关,而与 p 、 V 无关。这是为什么? 26
- 74 如图 11 所示的绝热真空箱,在箱上刺一个小孔,空气便流入箱内,当箱的内、外压力相等时,空气不再流入。试问:(1)该过程与气体的自由膨胀有何区别?与气体的节流膨胀有何区别?(2)若把空气当作理想气体,那么箱内空气最后的温度为多少? 27
- 75 试用表列出理想气体定温、定压、定容、绝热可逆、多变等过程的过程方程、 W 、 Q 、 ΔU 、 ΔH 、 $C_{x,m}$ 、多变指数等的计算公式。 27
- 76 设 H 为 p 、 T 的函数,则 $dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp$ 。所以,对等温等压的可逆相变过程,应得到 $\Delta H = 0$ 的结果。这个结果与实际不符,为什么? 28
- 77 怎样表示相变热与温度的关系?它有何用途? 28

78	从热化学方程式能否看出反应是否能完成或能否进行? 热化学方程式中的反应热效应的含义是什么?	29
79	“化学反应的热效应只取决于反应的前、后的状态, 而与反应的途径无关。”这种说法合适吗? 为什么?	29
80	物理化学中是怎样规定液体、固体、气体物质的标准状态的? 所规定的标准态对温度有何限制否?	29
81	盖斯定律有何意义? 用盖斯定律进行热化学计算时, 必须满足什么条件?	29
82	为什么说盖斯定律是热力学第一定律的直接结果?	30
83	在理解物质的生成焓时, 需要注意什么?	30
84	已经有了物质生成焓的概念, 为什么还要定义物质的燃烧焓? 在理解燃烧焓时, 需要注意什么?	30
85	怎样由物质的标准摩尔燃烧焓 $\Delta_c H_m^\ominus$ (298.15 K, B) 的数据计算获得那些不能由稳定相态的单质合成的化合物的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$ (298.15 K, B)?	31
86	“所有单质的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$ (298.15 K, B) = 0, 所有燃烧产物的标准摩尔燃烧焓 $\Delta_c H_m^\ominus$ (298.15 K, B) = 0。”这种理解对吗?	31
87	指出下列反应的热效应 $\Delta_r H_m$, 是生成焓还是燃烧焓? 理由是什么?	
	$\text{S(单斜)} + \text{O}_2(\text{g}) = \text{SO}_2(\text{g}) \quad \Delta_r H_{m,1}$	
	$\text{S(单斜)} + \frac{3}{2} \text{O}_2(\text{g}) = \text{SO}_3(\text{g}) \quad \Delta_r H_{m,2}$	
	$\text{S(斜方)} + \text{O}_2(\text{g}) = \text{SO}_2(\text{g}) \quad \Delta_r H_{m,3}$	
	$\text{MoO}_2(\text{s}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) = \text{MoO}_3(\text{s}) \quad \Delta_r H_{m,4}$	
	$\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta_r H_{m,5}$	
	$\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta_r H_{m,6}$	
	$\text{C(石墨)} + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta_r H_{m,7}$	
	$\text{C(石墨)} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) \quad \Delta_r H_{m,8} \quad \dots\dots\dots$	31
88	何谓化学反应进度? 化学反应进度有无单位? 何谓单位反应或 1 摩尔(mol)反应?	32
89	对于任意一个化学反应计量方程式 $a\text{A} + r\text{R} \longrightarrow l\text{L} + m\text{M}$, 通常称作单位反应或 1 摩尔(mol)反应。这是什么道理?	33
90	化学反应计量数 ν_B 是有单位的, 不是一个数值(纯数)。但对任意一个化学反应计量方程式 $a\text{A} + r\text{R} \longrightarrow l\text{L} + m\text{M}$, 又常说成是“ a mol 的 A 和 r mol 的 R 完全反应掉生成了 l mol 的 L 和 m mol 的 M”。这里的化学计量数 a 、 r 、 l 、 m 却像是没有单位的数值(或纯数), 似乎与化学计量数有单位的概念相矛盾。这是为什么?	34
91	任意二反应, 其反应进度 ξ 都等于 1 mol, 那么二反应的反应物参加反应的物质的量是否相同? 二反应生成产物的物质的量是否相同?	34
92	怎样定义反应的摩尔反应焓变 $\Delta_r H_m$? 怎样定义反应的摩尔反应热 $Q_{p,m}$ 和 $Q_{v,m}$? 它们的单位写作“J”或“kJ”对吗?	34
93	怎样求算反应的反应进度 ξ ? 怎样求算反应的反应进度的改变量 $\Delta\xi$? ξ 和 $\Delta\xi$ 之间有何关系? 计算 ξ 和 $\Delta\xi$ 时, 与选择反应中的何种物质有无关系? 试用例子对 ξ 、 $\Delta\xi$ 、 $\Delta_r H$ 、 $\Delta_r H_m$ 及其相互关系综合作以说明。	35
94	对任意一个给定的化学反应方程式, 其恒压摩尔反应热与恒容摩尔反应热之间的正确关系应为	

$Q_{p,m}=Q_{V,m}+\sum_B \nu_{B,g} \cdot RT$ 或 $\Delta_r H_m=\Delta_r U_m+\sum_B \nu_{B,g} \cdot RT$, 试根据单位反应或 1 摩尔反应的概念以及摩尔反应热、摩尔反应焓变、摩尔反应内能变化等概念, 予以准确、严密地推导, 并说明其意义。

95 若用式 $Q_p=Q_V+\Delta n_g \cdot RT$ 或 $\Delta H=\Delta U+\Delta n_g \cdot RT$ 来描述反应的恒压热效应与恒容热效应之间的关系时, 存在一些什么问题? 37 39

96 现有一理想气体反应 $aA(\text{理}, g)+rR(\text{理}, g) \rightarrow lL(\text{理}, g)+mM(\text{理}, g)$, 设该气体反应是在固定容器内进行的, 且每种物质的温度都相同。显然, 这是个恒温 T 恒容 V 反应, 且反应物和产物都是理想气体。所以, 根据理想气体的 U 和 H 仅与 T 有关的性质, 可得该反应过程的 $\Delta U=0$ 、 $\Delta H=0$ 。这个结论对吗? 40

97 反应过程中, 物质若发生了相变, 应怎样求算反应的标准摩尔焓变 $\Delta_r H_m^\ominus(T)$? 40

98 试从物理意义及适用条件上比较下列三式有何不同?

$$\left(\frac{dH_m}{dT}\right)_p=C_{p,m}, \left[\frac{d[\Delta_r H_m^\ominus(B)]}{dT}\right]_p=\Delta_r^\beta C_{p,m}(B), \left[\frac{d(\Delta_r H_m^\ominus)}{dT}\right]_p=\sum_B \nu_B C_{p,m}(B) \quad 41$$

99 若热容与温度的关系式为 $C_{p,m}=a+bT+cT^{-2}$ 时, 基尔霍夫定律的不定积分式为

$$\Delta_r H_m^\ominus(T)=\Delta_r H_0+\sum_B \nu_B a \cdot T+\frac{1}{2} \sum_B \nu_B b \cdot T^2-\sum_B \nu_B c \cdot T^{-1}$$

若用 $T=0 \text{ K}$ 代入后, $\Delta_r H_0$ 就与 0 K 时反应的摩尔焓变 $\Delta_r H_m^\ominus(0 \text{ K})$ 相等, 故式中 $\Delta_r H_0$ 是该反应在 0 K 时的摩尔焓变。这种推断对吗? 为什么? 42

100 若反应中的各物质的热容 $C_{p,m}(B)$ 不随温度变化, 那么该反应在不同的温度下进行, 其热效应 $\Delta_r H_m^\ominus$ 的数值是否还发生变化? 42

101 试导出反应的内能变化 $\Delta_r U_m$ 与温度 T 的关系式为 $\left(\frac{\partial \Delta_r U_m}{\partial T}\right)_V=\sum_B \nu_B C_{V,m}(B)=\Delta_r C_{V,m}$,

$$\Delta_r U_m(T)=\Delta_r U_m(298 \text{ K})+\int_{298 \text{ K}}^T \left[\sum_B \nu_B C_{V,m}(B)\right] dT=\Delta_r U_m(298 \text{ K})+\int_{298 \text{ K}}^T \Delta_r C_{V,m} dT \quad 42$$

102 化学反应的标准摩尔反应焓变 $\Delta_r H_m^\ominus(T)$ 与实际反应的摩尔反应焓变 $\Delta_r H_m(T)$ 是否一样? 为什么? 45

第二章 热力学第二定律 (一) 46

103 哪些是热力学第一定律不能解决而需要热力学第二定律才能回答的问题? 46

104 什么是自发过程? 自发过程的共同特征是什么? 不可逆过程是否都是自发过程? 46

105 “凡是自发过程都要对外做功, 凡是非自发过程都要消耗外功。” 这种说法对吗? 46

106 “过程的可逆与否与体系的始、末态性质无关, 过程的自发与否也与体系的始、末态性质无关。” 这种说法对吗? 47

107 为什么说, 自然界中的不可逆性都可归结为热、功转换的方向上来呢? 自发过程的本质是什么? 47

108 第二类永动机与第一类永动机有何不同? 47

109 理想气体等温膨胀过程中, $\Delta U=0$, $Q=-W$, 这就把所吸入之热完全转变为功了。这不就是第二类永动机了吗? 48

110 既然热力学第二定律已经指出, 一切与热现象有关的实际宏观过程都是不可逆的, 那么我们所讨论的各种可逆过程岂不都违背了热力学第二定律了吗? 这种推论对吗? 48

111 如图 13 所示, 理想气体由始态 A , 经过等温可逆膨胀 $A \rightarrow B$, 再经绝热可逆膨胀 $B \rightarrow C$ 和绝热可逆压缩 $C \rightarrow A$, 这就构成了一个循环而且能不断对外做功了。试问此循环可以实现吗? 由此可得出什么结论? 48

112 为什么说理想气体在 p - V 图上的绝热可逆线与等温可逆线只能有一个交点而不会有两个交

- 点? 49
- 113 理想气体由某一始态出发, 分别进行等温、等压、等容和绝热的可逆过程, 能否到达同一个末态? 49
- 114 卡诺循环是个理想循环, 是不能真正实现的循环。既然如此, 那么研究它还有什么意义? ... 49
- 115 经历一个卡诺循环之后: “(1) 体系本身没有任何变化; (2) 体系和环境都没有发生任何变化; (3) 若体系再沿原途径进行一个逆向的卡诺循环, 则体系与环境都没有发生任何变化。” 以上三种说法对吗? 49
- 116 “循环过程的热效率越大, 则循环净功越多; 反之, 循环的净功越多, 则循环的热效率也越大。” 这种说法对吗? 50
- 117 在温度为 1 000 K 和 400 K 两个热源之间循环工作的热机, 从热源取热 1 000 kJ 而做功 700 kJ。试问该循环过程是可逆的、不可逆的、还是不可能实现? 50
- 118 在绝热膨胀过程中, 体系既不需要向高温热源吸热, 也不需要向低温热源放热, 同样可以做功。这与热力学第一定律和第二定律是否矛盾? 为什么? 51
- 119 热机效率式 $\eta=1-\frac{T_2}{T_1}$ 和 $\eta=1+\frac{Q_2}{Q_1}$ 之间有什么区别和联系? 各自适用的范围如何? 不可逆热机的效率可否写成 $\eta_{\text{卡}}=1-\frac{T_2}{T_1}=1+\frac{Q_2}{Q_1}$? 51
- 120 可逆热机的效率 $\eta=1-\frac{T_2}{T_1}$, 当 $T_2=0$ K 时 $\eta=1$, 这时从高温热源所吸的热将全部转变为功, 这将违背热力学第二定律。因此 $T_2 \neq 0$ K, 即绝对零度达不到, 这个结论正好是热力学第三定律的内容。由此看来, 热力学第三定律似乎能够从热力学第二定律引出来, 你能发现这个推论所存在的问题吗? 51
- 121 众所周知, 卡诺循环是以理想气体作为工质进行的可逆循环, 其 $\oint \frac{\delta Q}{T}=0$, 该式应当仅适用于理想气体才对。但对任意一个可逆循环 (工质不一定是理想气体) 却可看成是由无限多个小卡诺循环组成的, 从而得到了克劳修斯原理, $\oint \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{可}}=0$ 或 $\sum \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{可}}=0$ 。试问: 这与以理想气体为工质的小卡诺循环有无矛盾? 为什么? 51
- 122 根据克劳修斯原理, “任意一个可逆循环过程的热温商之和等于零, $\oint \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{可}}=0$ 。”则由数学原理知, 此积分变量 $\left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{可}}$ 必定是一个状态函数的全微分, 将此状态函数定义为熵 S, 即 $dS=\left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{可}}=\frac{\delta Q_{\text{可}}}{T}$ 。试问: 这样的方式导出熵函数有无问题? 怎样导出才更为严密? 52
- 123 某人在推导不可逆过程的热温商与熵变的关系时, 应用了由 A→B 的不可逆过程和由 B→A 的可逆过程组成的任一不可逆循环过程, 如图 16 所示。其推导过程如下: 由克劳修斯不等式, 则

$$\oint \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{不}} < 0$$

所以

$$\left[\int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{不}} + \int_B^A \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{可}}\right] < 0$$

即

$$\left[-\int_B^A \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{不}} + \int_B^A \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{可}}\right] < 0$$

则可得

$$\int_B^A \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{可}} < \int_B^A \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{不}}, \quad \Delta S < \int_B^A \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{不}}$$

并由此得出了“不可逆过程的热温商之和大于该过程的熵变”的错误结论。试问: 该推导

	过程都犯有哪些错误? 应当怎样推导才是正确的?	53
124	熵的概念很抽象, 如何由式 $dS = \delta Q_{\text{可}} / T$ 来理解熵?	54
125	在 $dS = \delta Q_{\text{可}} / T$ 式中, T 是环境的温度还是体系的温度?	54
126	怎样由状态函数的全微分性质来说明热不是状态函数, 而熵是状态函数?	55
127	在导出熵函数时, 是利用了以理想气体为工质的卡诺循环以及克劳修斯原理。在上题中说明熵是状态函数时, 也是以理想气体为体系来论证的。这说明了理想气体确实有一个状态函数熵存在。那么, 怎样证明任何物质都存在状态函数熵呢?	55
128	为什么说状态函数熵是体系的一个容量性质?	57
129	熵和热容的单位都是 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$, 这二者的物理概念有何不同?	57
130	实际发生的任何过程, 其熵变和热温商之间的关系式必须遵从克劳修斯方程式 $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$ (或 $\Delta S \geq \sum_A^B \frac{\delta Q}{T}$), 为什么不会出现 $dS < \frac{\delta Q}{T}$ (或 $\Delta S < \sum_A^B \frac{\delta Q}{T}$) 的情况呢? 对一个绝热不可逆过程, 假设体系的熵会减少的话, 将会得出什么样的错误结论?	58
131	下列说法对吗? 若有错, 错在何处? (1) 根据 $\Delta S = \int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{可}}$, 说明只有可逆过程才有熵变; 而对不可逆过程, $\Delta S > \sum_A^B \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{不}}$, 说明不可逆过程只有热温商, 没有熵变。 (2) 只要始态和末态确定, 不管发生什么过程, ΔS 总是一定的。因而任何过程的热温商之和也是定值。	58
132	下列说法有错, 错在何处? (1) 体系进行一个不可逆循环后, 其熵必定增加; (2) 使体系熵增的过程必为不可逆过程; (3) 体系从状态 A 变化到状态 B 分别进行了一个可逆吸热过程和一个不可逆吸热过程, 则后一个过程的 ΔS 必定大于前一过程的 ΔS 。	59
133	体系经一不可逆过程, 对外做功并放热, 试问: 体系的 ΔS 是正、是负、还是可正可负? ...	59
134	体系从热源吸热 5 000 kJ, 体系的熵变为 $20 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$, 若体系在吸热过程中 $T = 300 \text{ K}$, 问该过程是可逆的、不可逆的、还是不能实现?	59
135	热和功是体系与环境之间进行能量交换的两种形式。试对 $\delta W = -p dV$ 和 $\delta Q = T dS$ 两式分别进行讨论, 指出传热、做功的动力是什么? 传热和做功时, 体系的哪些性质必须发生怎样的变化?	59
136	根据熵的定义式 $dS = \frac{\delta Q}{T}$, 绝热过程 $\delta Q = 0$, 故 $dS = 0$ 。这个结论对吗?	60
137	热力学第二定律的数学表达式可写作 $T dS \geq \delta Q$, 可逆过程取 “=” 号, 不可逆过程取 “>” 号。可否由此得出 “可逆过程的熵变 dS 大于不可逆过程的熵变 dS ” 这样的结论?	60
138	$T dS$ 是否等于过程中体系所吸收的热?	60
139	对只做体积功的封闭体系, 若体积一定时, 内能的增加必然引起熵的增加。这是为什么? ...	60
140	理想气体恒温 T 恒压 p 的混合是怎样一个混合过程? 怎样计算该混合过程的熵变?	61
141	若仅利用热力学第一定律、第二定律的表达式和理想气体状态方程式, 可否导出物质的量为 n 的理想气体在任何过程中的熵变计算式 $\Delta S = nC_{p,m} \ln \frac{V_2}{V_1} + nC_{V,m} \ln \frac{p_2}{p_1} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} + nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} = nR \ln \frac{p_1}{p_2} + nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$?	61
142	某低压气体向真空膨胀, 因为过程等温又不作体积功, $dU = 0$, $-p dV = 0$, 则由式 $dU = T dS - p dV$ 可得 $dS = (dU + p dV) / T = 0$ 的结论。然而该结论与气体向真空膨胀的实际过程	

- 的 $dS > 0$ 的结论不符, 这是为什么? 62
- 143 理想气体经任一可逆过程 $abcd$, 如图 20 所示。试判断 $a \rightarrow b$ 、 $b \rightarrow c$ 、 $c \rightarrow d$ 三过程是吸热还是放热过程? 62
- 144 怎样计算不可逆过程的熵变? 63
- 145 一个无相变、无化学变化的体系, 在定压下由温度 T_1 加热到温度为 T_2 , 其熵变计算式为 $\Delta S = \int_A^B \frac{\delta Q_{\text{可}}}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{n C_{p,m}}{T} dT$ 。物体加热时, 环境温度必然高于体系温度, 此传热过程是不可逆的。然而熵变计算式却使用了可逆过程的公式 $\Delta S = \int_A^B \frac{\delta Q_{\text{可}}}{T}$, 并用 $n C_{p,m} dT$ 代替了式中的 $\delta Q_{\text{可}}$ 来进行计算。这是为什么? 63
- 146 怎样利用物质的标准熵 $S_B^\ominus(298.15 \text{ K})$ 的数据求算另一温度 T 下的标准熵 $S_B^\ominus(T)$? 那么, 任一状态 (T, p) 下的规定熵 $S_B(T)$ 又该怎样求算? 64
- 147 在水中溶入少量不挥发的物质(如糖), 发现水的凝固点下降、沸点升高。这是为什么? 试用熵变计算式作出定性的解释。 64
- 148 已知水的标准摩尔蒸发热为 $40\,650 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。当 25°C 及 $101\,325 \text{ Pa}$ 时, 1 mol 水变成水汽过程的 $\Delta_r S_m^\ominus = 40\,650 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} / 298.15 \text{ K} = 136.34 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。试问: 这个求算结果对吗? 应当怎样求算? 65
- 149 在等温等压下进行的化学反应, 其热效应 $Q_{p,m} = \Delta_r H_m(T)$, 温度为 T 。此过程的熵变可以按式 $\Delta_r S_m(T) = Q_{p,m} / T = \Delta_r H_m(T) / T$ 进行求算吗? 65
- 150 若化合物 AD 的恒压摩尔热容等于物质 A 和 D 的恒压摩尔热容之和(服从柯普定律)。试问: (1) 反应 $A + D \rightarrow AD$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus(T)$ 随温度的升高是增加、是减少、还是不变? (2) 此反应的 $\Delta_r S_m^\ominus(T)$ 随温度的变化又如何? 66
- 151 怎样计算环境的熵变? 66
- 152 假设理想气体由 V_1 经绝热不可逆膨胀到 V_2 的过程不做功: (1) 这时气体的温度变化如何? (2) 该过程中 $\Delta S_{\text{体}}$ 和 $\Delta S_{\text{环}}$ 等于多少? (3) 若在上述始、末态间进行一个恒温可逆过程, 那么 $\Delta S_{\text{体}}$ 和 $\Delta S_{\text{环}}$ 有无变化? 66
- 153 绝热过程和等熵过程是否一回事? 66
- 154 什么是 T - S 图? T - S 图在研究热力学过程时有何意义? 67
- 155 试在 T - S 图上画出卡诺循环图, 并由此图导出卡诺循环的热效率公式。 67
- 156 现有 A 、 B 两物体, 物质的量相同均为 n , 热容也相同为 $C_{p,m}$ 且不随温度变化。 A 物体温度为 T_A , B 物体温度为 T_B , $T_A > T_B$ 。用它们作热源和冷源, 使可逆热机工作于其间, 直至两物体温度相等为止。试问: (1) 两物体最后的温度是多少? (2) 可逆热机作的总功为多少? (3) 如果抽掉可逆热机, 使两个物体直接接触, 直至温度相等, 此时体系的总熵变又为多少? (4) 若热机的工质为理想气体, 试将它们所进行的循环定性地表示在 p - V 图和 T - S 图上。 67
- 157 理想气体的恒温、绝热、恒压、恒容这四种可逆过程, 在 T - S 图上如何表示? 这些等值线有何特征? 68
- 158 试用克劳修斯原理说明, 为什么体系经恒温可逆过程回到始态时, 从环境吸收的热量为零, 且完成的净功也为零? 69
- 159 1 mol 理想气体经过卡诺循环: (1) 分别写出该循环中每一过程 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 计算式; (2) 将该循环分别画于 p - V 图、 T - S 图、 T - p 图、 U - S 图、 S - V 图、 T - H 图、 S - p 图上。 70
- 160 在 T - S 图上, 可否将理想气体任意两状态间的 ΔU 、 ΔH 表示出来? 70
- 161 循环 12341 和循环 $abcd a$ 所包围的面积相等, 如图 35 所示。试问: (1) 两循环过程所做的功是否相等? (2) 两循环过程的热效率是否相同? 71

162 循环 12341 和循环过程 abcd_a, 如图 36 所示。它们的循环功相等否? 它们的热效率相等否? 由此讨论一下: “正向循环(顺时针方向)的功愈大, 则它的热效率越高” 的说法是否正确? 71

163 如图 37 所示的过程, 末态熵等于始态熵, 即 $S_1 = S_2$ 。试问: 过程 1→2 是否为绝热可逆过程? 72

164 如图 38 所示, 理想气体的四条绝热可逆线(S_1 、 S_2 、 S_3 、 S_4)与一条恒温线相交。试问: 与恒温线相交的四条绝热可逆线中哪条相应的熵最大? 哪条相应的熵最小? 72

165 根据统计热力学, 熵 S 与体系内部质点的混乱度 Ω (或热力学几率)的关系式为 $S = k \ln \Omega$ 。由此可否得出“体系的熵变 dS 与热的传递、与功的传递、与物质的传递都有关”的结论? 为什么? 73

166 依据图 39 中的循环 ABCA 回答: (1) 上述循环的逆向循环 ACBA 可否以可逆的方式进行? (2) 由此循环可否证得绝热过程的熵增加原理? 73

167 能否利用熵增加原理导出理想气体的绝热可逆过程方程? 74

168 对绝热体系, $\Delta S \geq 0$ 能否作为过程的方向和限度的判据? 为什么? 对隔离体系又会怎样呢? 74

169 在绝热体系或隔离体系中发生可逆过程和不可逆过程, 这两种过程能否同时具有相同的始态和相同的末态? 或者说, 在绝热体系或隔离体系中, 由同一个始态 A 出发, 经历一个可逆过程和另一个不可逆过程, 能否到达同一个末态 B? 举例说明。 75

170 “绝热体系或隔离体系, 在始态 A 和末态 B 之间若进行可逆过程时, $\Delta S = 0$; 若进行不可逆过程时, $\Delta S > 0$ 。”这种理解对吗? 76

171 熵判据在什么情况下适用? 在其他的情况下, 若用熵判据, 该怎么办? 77

172 把体系和环境合并起来作为一个大隔离体系来考虑, 利用此大隔离体系的总熵变作判据时, 能否对原体系内过程自发进行的方向和限度作出判断? 总熵判据对原体系有何用途? 77

173 利用克劳修斯方程式 $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$ 和总熵判据式 $dS_{\text{总}} = (dS_{\text{体}} + dS_{\text{环}}) \geq 0$ 作判据时, 都可以判断过程进行的方式——可逆与不可逆。试问: 这两个判据式是否一回事? 二者有何联系? 80

174 隔离体系熵增加的过程必为自发的不可逆过程, 然而在热力学中所谈及的过程的始、末态都是指平衡态。对一个隔离体系, 它与环境之间既无能量交换又无物质交换, 其始态若是一个平衡态, 熵已达最大, 则其中不可能发生自发的不可逆过程; 如果始态是一个非平衡态, 则作为状态函数的熵也就没有确定的值, 是否也就谈不上增加与否的问题。这如何理解为好? 80

175 “根据熵增原理, 在实际发生的过程中, 隔离体系的熵既不能消灭也不能守恒, 而只能是自动的增加。”这种理解对吗? 为什么? 80

176 热力学第二定律的各种表述所阐明的主要问题是热、功转换的方向和限度, 而熵增原理也可以判断热过程的方向和限度。对此, 应当怎样理解? 80

177 “熵增加的过程必为不可逆过程; 熵增加的过程必定是自发过程。”这两种论断对吗? 81

178 卡诺定理用数学式可表示为 $\eta \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$ 。对此, 物理化学教科书中, 通常是以卡诺循环的热效率 $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$ 为基础, 然后再用反证法给以证明。试问: 可否用熵增原理给以证明? 81

179 热力学第二定律曾以各种不同的说法加以表述, 但它们所表达的实质都是共同的、一致的, 任何一种表述方法都是其他各种表述方法的逻辑上的必然结果。因此, 这些表述方法都是等效的。对此, 物理化学教科书中大都以反证法加以证明。试问: 可否用熵增原理予以证明? 82

180 两块等质量而温度不同的铁块互相接触时, 其热传导过程是否可逆? 其熵变应如何求算? 二者的总熵变能否用来判断该过程的方向? 83

181 若将上题的两铁块的热传过程看作是直接传热过程去求算它们的熵变, 是否可以? 为什么? ... 83

182 有一物体 A 最初温度高于某热源的温度 T_2 ，有一热机工作于此物体和热源之间，直到物体 A 的温度降低到 T_2 为止。若热机从物体 A 中吸收的热量为 Q_1 ，试用熵增原理证明：此热机所能输出的最大功为 $-W=Q_1-T_2(S_2-S_1)$ 84

183 理想气体等温可逆膨胀过程要吸热，且 $\Delta S>0$ 。但用 ΔS 作判据时，又说可逆过程的熵变为零 $\Delta S=0$ 。究竟此可逆过程的熵变 ΔS 是大于零还是等于零？ 84

184 在 $-10\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $101\ 325\ \text{Pa}$ 下， $1\ \text{mol}$ 过冷水凝结为 $-10\text{ }^\circ\text{C}$ 的冰，此过程的熵变 $\Delta S=-20.6\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$ 。此过程冷水结冰是一个自发过程，然而熵却减少了。这是否与熵增原理相矛盾？ 84

185 在 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $101\ 325\ \text{Pa}$ 下，冰变为水，熵要增大， $\Delta S=\frac{Q}{T}>0$ (Q 为相变潜热)。但在此条件下，冰与水处于平衡状态，而 $\Delta S=0$ 是平衡条件。以上所述，似有矛盾，怎样理解才对？ 85

186 什么是熵流？什么是熵产？什么是熵方程式？什么是熵产生原理？熵产生原理有何意义？ 85

187 如何由熵产生原理来说明克劳修斯方程式 $dS\geq\frac{\delta Q}{T}$ 的正确性？ 87

188 为什么说熵增原理是熵产生原理的一种特例？ 87

189 一个封闭体系进行了一个过程后，如果熵增加了，是否肯定体系从环境吸收了热量？如果熵减少了，是否肯定它向环境放出了热量？ 87

190 “只有产生熵的那些过程是可能发生的，使熵减少的那些过程是不可能发生的。”这种说法对吗？ 88

191 为什么说热力学第二定律的实质是熵产生？为什么说热力学第二定律可叫作熵产生定律？ 88

192 化学反应 $\text{Zn}+\text{CuSO}_4=\text{ZnSO}_4+\text{Cu}$ 可以在可逆原电池中进行。因为原电池的体积不变， $dV=0$ ，所以式 $dU=TdS-pdV$ 可转写作 $dU=TdS$ 。试问：这个结论对吗？为什么？ 88

193 $-10\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $101\ 325\ \text{Pa}$ 的水结为冰，可否用式 $dU=TdS-pdV$ 计算过程的内能变化？ 88

194 试导出热力学第一、第二定律的联合表达式。在理解和应用联合表达式时，应注意什么问题？它有什么意义？ 88

195 当非体积功等于零 ($\delta W'=0$) 时，热力学第一、第二定律的联合表达式可转写作 $dU\leq TdS-pdV$ ，式中 U 、 S 、 V 、 p 、 T 都为状态函数，其变化量应与过程是否可逆无关。然而上式中，可逆过程取等号，不可逆过程取不等号。这样， $(TdS-pdV)$ 在可逆过程时等于 dU ，在不可逆过程时却大于 dU 。这岂不与状态函数的性质相矛盾了吗？问题出在哪里？ 89

196 什么情况下，体系的亥姆霍茨自由能变化 ΔA 与吉布斯自由能变化 ΔG 相等？举例说明。 89

197 “亥姆霍茨自由能的定义式 $A=U-TS$ 表明： U 是体系的总能量， TS 是体系中不能做功的那一部分能量。所以 $(U-TS)$ 是体系中能够转变为功的那一部分能量。”这种理解对吗？ 90

198 “吉布斯自由能 G 是状态函数，从始态 A 到末态 B，不管经历什么途径， ΔG 总是一定的，并且等于最大非体积功 $W'_{\text{可}}$ 。”这种理解对吗？ 90

199 “吉布斯自由能 G 就是体系中能作非体积功的那一部分能量。”这种理解对吗？ 90

200 怎样全面理解 $\Delta G_{T,p}\leq W'$ 、 $\Delta A_{T,V}\leq W'$ 这二式的物理意义？正确理解这两个式子有什么重要意义？ 90

201 怎样以式 $\Delta G_{T,p}\leq W'$ 为基础，讨论得出恒温恒压条件下吉布斯自由能关于过程的方向和限度的判据式？然而，在现行的各种版本的物理化学教科书中，讨论得出的吉布斯自由能关于过程的方向和限度的判据式，都是指非体积功等于零 ($W'=0$) 的恒温恒压过程。那么，若非体积功不等于零 ($W'\neq 0$) 时，即在体系对环境做出了非体积功 ($W'<0$) 或环境对体系做出了非体积功 ($W'>0$) 的恒温恒压过程中，吉布斯自由能关于过程的方向和限度的判据式将具有怎样的形式？能否得到类似于 $W'=0$ 情况下的判据式的形式？ 91

202 对只作体积功的纯物质或组成恒定的封闭体系来讲，当 T 和 p 恒定时，体系的 dG 是否等于