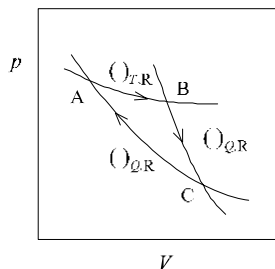


第2章 热力学定律和热力学基本方程

思考题解答

1. 两条可逆绝热线是决不可能相交的, 如果相交了, 见图 2-27, 将发生什么后果?

解: 若两条可逆绝热线相交, 它们将与可逆恒温线形成图示循环。设由 $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow A$ 经历可逆循环复原, 其中 $A \rightarrow B$ 为恒温可逆膨胀, 一般 $Q_R > 0$, 则可逆循环的热温商之和为



$$\int_A^B \frac{dQ_R}{T} + \int_B^C \frac{dQ_R}{T} + \int_C^A \frac{dQ_R}{T} = \frac{Q_R}{T} + 0 + 0 = \frac{Q_R}{T} > 0$$

由于循环后 $\Delta U = 0$, 因此 $W_R < 0$, 说明系统从一个热源吸热, 并完全转化为功, 而没有发生其他变化, 这是违反热力学第二定律的。因而两条可逆绝热线不可能相交。

2. 写出下列公式的适用条件。

(1) $dU = nC_{V,m}dT$, (2) $dU = nC_{V,m}dT + (\partial U / \partial V)_T dV$,

(3) $dH = nC_{p,m}dT$, (4) $dH = nC_{p,m}dT + (\partial H / \partial p)_T dp$,

(5) $C_p - C_V = nR$, (6) $C_{V,m} = 3R/2$, (7) $C_{V,m} = 5R/2$

解: (1) 组成恒定的均相封闭系统的恒容过程, 或理想气体的 pVT 变化过程。

(2) 组成恒定的均相封闭系统。

(3) 组成恒定的均相封闭系统的恒压过程, 或理想气体的 pVT 变化过程。

(4) 组成恒定的均相封闭系统。

(5) 理想气体。

(6) 只考虑分子平动而略去其他运动和分子间相互作用的气体。低压下单原子分子气体可近似使用。

(7) 只考虑分子平动, 并且分子转动按经典的线型刚性转子处理, 而略去其他运动和分子间相互作用的气体。同核双原子分子气体在低压和中等温度下可近似使用。

3. 试按式(2-78)讨论 $C_{p,m}$ 和 $C_{v,m}$ 差别的物理意义。

解: 在 $C_{p,m} - C_{v,m} = [(\partial U_m / \partial V_m)_T + p](\partial V_m / \partial T)_p$ 中, $p(\partial V_m / \partial T)_p$ 项与因温度升高体积增大, 为作体积功而消耗的能量有关; $(\partial U_m / \partial V_m)_T(\partial V_m / \partial T)_p$ 项与因温度升高分子之间距离增大, 为克服分子间引力而消耗的能量有关。

4. 焦耳-汤姆逊系数的正负, 决定了节流过程中是致冷还是变热。能否结合第一章所学的 pVT 关系中的一些规律, 讨论系数正负的物理原因。

解: 对于节流过程, 按式(2-91), 并以 $H = U + pV$ 代入可得

$$\begin{aligned}\mu_{JT} &= \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = - \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T / \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \\ &= \left[-\frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T \right] + \left\{ -\frac{1}{C_p} \left[\frac{\partial(pV)}{\partial p} \right]_T \right\}\end{aligned}$$

式中 C_p 总为正值。当实际气体恒温下压力减小时体积增大, 必须吸收能量以克服分子间引力, $(\partial U / \partial p)_T < 0$, 故式右的第一项总为正。

$[\partial(pV) / \partial p]_T$ 与 $(\partial Z / \partial p)_T$ 的规律相同, 一般在低压下可能为负, 高压下则总是为正, 因此式右的第二项可正可负。所以第一项与第二项之和即 μ_{JT} 可正可负, 高压下总是为负。

批注 [OËËC;1]:

5. 指出下列过程中 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔA 、 ΔG 何者为零。

- (1) 理想气体不可逆恒温压缩; (2) 理想气体节流膨胀;
- (3) 实际流体节流膨胀; (4) 实际气体可逆绝热膨胀;
- (5) 实际气体不可逆循环过程; (6) 饱和液体变为饱和蒸气;
- (7) 绝热恒容没有非体积功时发生化学变化;
- (8) 绝热恒压没有非体积功时发生化学反应。

解: (1) ΔU 、 ΔH ; (2) ΔH 、 ΔU ;

(3) ΔH ; (4) ΔS ;

(5) ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔA 、 ΔG ;

(6) ΔG ; (7) ΔU ;

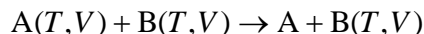
(8) ΔH 。

6. 理想气体节流膨胀, 试填 >、=、< :

ΔU 0, ΔH 0, ΔS 0, ΔA 0, ΔG 0。

解: $\Delta U = 0$, $\Delta H = 0$, $\Delta S > 0$, $\Delta A < 0$, $\Delta G < 0$ 。

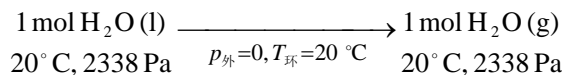
7. A 和 B 两种理想气体按下列方式混合:



试填>、=、< : ΔU __0, ΔH __0, ΔS __0, ΔA __0, ΔG __0。

解: $\Delta U = 0$, $\Delta H = 0$, $\Delta S = 0$, $\Delta A = 0$, $\Delta G = 0$ 。

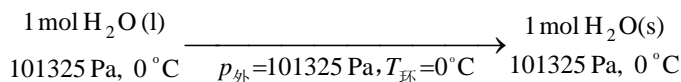
8. 20°C 时水的饱和蒸气压为 2338 Pa, 现有下列过程:



试填>、=、< : ΔU __0, ΔH __0, ΔS __0, ΔA __0, ΔG __0。

解: $\Delta U > 0$, $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$, $\Delta A < 0$, $\Delta G = 0$ 。

9. 水的正常冰点为 0°C。现有下列过程:



试填>、=、< : ΔU __0, ΔH __0, ΔS __0, ΔA __0, ΔG __0。

解: $\Delta U < 0$, $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$, $\Delta A < 0$, $\Delta G = 0$ 。

由于

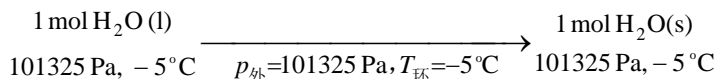
$$V(\text{s}) > V(\text{l})$$

因此

$$\Delta U = \Delta H - \Delta(pV) = \Delta H - p[V(\text{s}) - V(\text{l})] < 0$$

$$\Delta A = \Delta G - \Delta(pV) = 0 - p[V(\text{s}) - V(\text{l})] < 0$$

10. 水的正常冰点为 0°C。现有下列过程:



试填>、=、< : ΔU __ Q_p , ΔH __ Q_p , ΔS __ $\Delta H/T$, ΔA __0, ΔG __0, ΔS __0。

解: $\Delta U < Q_p$, $\Delta H = Q_p$, $\Delta S > \Delta H/T$, $\Delta A < 0$, $\Delta G < 0$, $\Delta S < 0$ 。

由于

$$V(\text{s}) > V(\text{l})$$

因此

$$\Delta U = \Delta H - \Delta(pV) = Q_p - p[V(\text{s}) - V(\text{l})] < Q_p$$

$$\Delta A = \Delta G - \Delta(pV) = \Delta G - p[V(\text{s}) - V(\text{l})] < 0$$

11. 三相点处, 气固平衡线的斜率 dp/dT 与气液平衡线的斜率 dp/dT 何者为大?

解:

$$dp/dT = \Delta H_m p / RT^2$$

由于

$$\Delta_{\text{sub}} H_m > \Delta_{\text{vap}} H_m$$

因此气固平衡线的斜率比气液平衡线的大。

12. 既然熵可以合理地指定 $S^*(0\text{ K}) = 0$ ，热力学能是否也可以指定 $U^*(0\text{ K}) = 0$ 呢？

解：按能斯特热定理，当温度趋于 0 K 时，凝聚系统中恒温过程的熵变趋于零，即 $\sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} S_{\text{m}}^*(\text{B}, 0\text{ K}) = 0$ ，只要满足此式，可以任意选取不同物质在 0 K 时的摩尔熵值， $S_{\text{m}}^*(0\text{ K}) = 0$ 是一种最方便的选择。但 0 K 时反应的热力学能变化并不等于零， $\sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} U_{\text{m}}^*(\text{B}, 0\text{ K}) \neq 0$ ，所以不能指定 $U_{\text{m}}^*(0\text{ K}) = 0$ 。