

第二章 热力学定律和热力学基本方程

一、概念题

- 1、卡诺热机中的工作介质可以是理想气体，也可以是实际气体，还可以是水等其它物质。_____（对、错）
- 2、理想气体经一绝热可逆膨胀过程， dH_m _____0， dS_m _____0。（>、=、<）
- 3、式 $\Delta U = nC_{V,m}\Delta T$ 适用的条件是 _____。
- 4、对于 1 mol 单原子分子理想气体，其 $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V$ 的值为 _____。
- 5、焦耳-汤姆逊效应的热力学特征是 _____。
- 6、 $dS \geq 0$ 作为过程的可逆性判据，其适用条件是 _____。
- 7、热力学基本方程 $dG = -SdT + Vdp$ 的适用条件是 _____。
- 8、式 $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$ 的适用条件是 _____。

二、 $\text{CCl}_4(\text{l})$ 的正常沸点为 77 °C，蒸发热为 $198 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ ，摩尔质量为 $154 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试分别计算下列过程的 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔA 、 ΔG 。设 $\text{CCl}_4(\text{l})$ 的体积可略，蒸气可视为理想气体。

- (1) 1 mol $\text{CCl}_4(\text{l})$ 在 77 °C 恒压蒸发为 101325 Pa 的蒸气。
- (2) 1 mol 77 °C、101325 Pa 的 $\text{CCl}_4(\text{g})$ 恒温可逆膨胀至 20265 Pa。
- (3) 1 mol 77 °C、101325 Pa 的 $\text{CCl}_4(\text{g})$ 反抗 20265 Pa 的恒定外压，恒温膨胀至内外压力相等。

三、

(1) 0 °C 时 $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 的熔化焓为 $333.5 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ ，摩尔体积为 $19.652 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ，而 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的摩尔体积为 $18.018 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ，试求压力对冰熔点的影响。水的摩尔质量为 $18.02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2) 25 °C 时，若规定 $\text{N}_2(\text{g})$ 的热力学标准状态为 101.325 kPa 的纯理想气体，则相应的标准摩尔熵为 $191.49 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。而若在此温度，将 $\text{N}_2(\text{g})$ 的热力学标准状态改为 100 kPa 的纯理想气体，试问 $\text{N}_2(\text{g})$ 相应的标准摩尔熵又是多少？

四、

(1) 25 °C 时将 1 mol $O_2(g)$ 从 0.1 MPa 恒温可逆压缩至 0.6 MPa ,试求此过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔA 、 ΔG 。

(2) 在(1)中 ,若自始至终用 0.6 MPa 的外压恒温压缩之 ,试求过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔA 、 ΔG 。

(3) 试以合适的平衡判据 ,对(2)的可逆性作出判断。

设 $O_2(g)$ 为理想气体。

五、将 450 °C 、物质的量之比为 1 : 3 的 N_2 和 H_2 混合气体 ,从 20 MPa 恒温压缩至 100 MPa ,试计算该过程的 ΔS_m 。

已知该混合气体在此温度和压力范围的状态方程为 :

$$\frac{pV_m}{\text{Pa} \cdot \text{m}^3} = 2.20 \times 10^3 + 19.3 \times 10^{-6} p/\text{Pa} + 846.06 \text{ K}/^\circ\text{C}$$