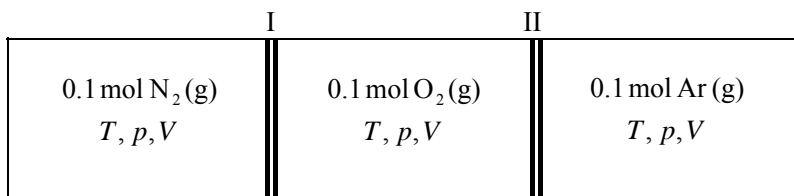
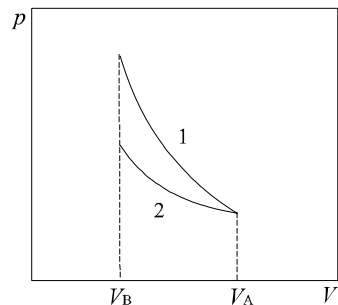


第2章 热力学定律和热力学基本方程

概念题

1. 热力学第二定律要解决的基本问题是_____。
2. 热力学第二定律的克劳修斯说法是：_____；
开尔文说法是_____。
3. 理想气体恒温膨胀时 $Q = -W$ ，它所吸收的热全部用来做功，这是否违背开尔文说法，为什么？_____。
4. 试写出热力学第二定律的数学表达式_____。
5. 试写出熵的定义式_____；熵的本质是_____。
6. 若只用熵函数判断过程进行的方向和限度，则相应的平衡判据为_____。它的适用条件是_____。
7. 一定量的氮气经一无限小不可逆过程，温度由 T 变为 $T + dT$ 、压力由 p 变为 $p + dp$ ，则其 dG _____ $-SdT + Vdp$ ($>$ 、 $=$ 、 $<$)。
8. (1) 在右面理想气体的 $p-V$ 图上，有一条恒温线，一条绝热可逆线。其中恒温线是_____。
(2) 若理想气体分别沿曲线 1 和 2 自 V_A 压缩至 V_B ，试分别写出所做之功的表达式：_____。
9. 一容器被隔板 I 和 II 隔开，在隔开的三部分中分别盛有 N_2 、 O_2 和 Ar，它们的状态如图所示。若三种气体均可视为理想气体，则抽去隔板 I N_2 和 O_2 充分混合其熵变 $\Delta S =$ _____；同时抽去隔板 I 和 II，三种气体充分混合其熵变 $\Delta S =$ _____。



10. 在绝热恒容容器中发生一化学反应，反应后压力降低，温度升高，则 ΔU _____ 0, ΔH _____ 0, ΔS _____ 0 ($>$ 、 $=$ 、 $<$)。
12. 对于理想气体，下列偏导数何者小于零？_____。

(1) $\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p$, (2) $\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T$, (3) $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$, (4) $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$, (5) $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$

13. 试用热力学基本方程和麦克斯韦关系式证明理想气体的 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$: _____

_____。

14. 写出下列公式的适用条件

$$\Delta S = nR \ln \frac{p_1}{p_2} \text{ _____ ;}$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m} \frac{dT}{T} \text{ _____ ;}$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{\text{相变}}}{T_{\text{相变}}} \text{ _____ ;}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \text{ _____ ;}$$

$$\ln\{p^*\} = -\frac{\Delta_{\text{vap}}H_m}{RT} + C \text{ _____ ;}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T\Delta V_m} \text{ _____ 。}$$

15. 为什么水的相图中液固平衡线的斜率是负的，而苯的相图中液固平衡线的斜率是正的？

16. 试述能斯特热定理 _____。

17. 试述由西蒙修正的能斯特热定理 _____。

18. 在什么条件下可对克希霍夫方程 $d\Delta_r H_m^\circ/dT = \Delta_r C_{p,m}^\circ$ 进行积分求任意温度的 $\Delta_r H_m^\circ$ _____。

19. $dA \leq 0$ 作为平衡判据的适用条件是 _____。

20. $dG \leq 0$ 作为平衡判据的适用条件是 _____。

计算题

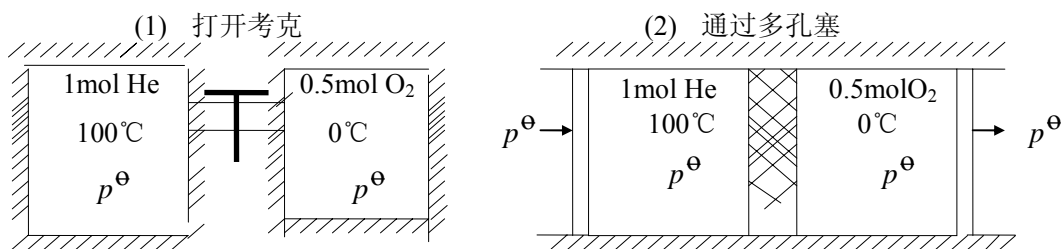
1、2 mol 单原子理想气体自 298.2K、15.00dm³ 分别经下列各过程膨胀，求它们各过程的功和热力学能变化、焓变化。

(1) 等温可逆膨胀到 40.00dm³；

(2) 外压保持在 101.325kPa 等温膨胀到 40.00 dm³；

(3) 外压保持气体的初始压力，对气体加热从 298.2 K 升高到 795.2 K 使其膨胀。

2、100℃，101.325kPa 的 1mol He 与 0℃，101.325kPa 的 0.5mol O₂ 按下面（如图所示）两种方式混合，试求混合后的温度。设 He 和 O₂ 均可视为理想气体。



3、1mol 单原子理想气体，依次经历下列四个过程：(1) 从 25℃，101.325kPa 向真空自由膨胀，体积增大一倍；(2) 恒容加热至 100℃；(3) 可逆恒温膨胀，体积增大一倍；(4) 可逆绝热膨胀至 25℃；试计算全过程的 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔA 、 ΔG 以及 W 、 Q 。

4、1 mol 水蒸气在恒定的 101325 Pa 压力下，从 200℃ 冷却变成 25℃ 的液态水。试求其 ΔS 。已知水蒸气的 $C_{p,m} = 30.21 + 9.92 \times 10^{-3} T$ ($J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$)，水的比热为 $4.18 J \cdot K^{-1} \cdot g^{-1}$ ，100℃ 时水的蒸发热为 $2256 J \cdot g^{-1}$ 。

5、初态为 0.5 mol、27.0℃、10.0 dm³ 的氮气 (可视为理想气体)，经恒温可逆压缩至体积 1dm³，然后再绝热可逆膨胀，使终态体积恢复到 10dm³。试求全过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 和 ΔS 。

6、在一真空容器中，有一封有 1.50mol 液态甲醇的玻璃泡，现设法将它打碎，使之在正常沸点下全部蒸发成为压力为 101.325kPa 的甲醇蒸气。若已知甲醇在 40℃ 时的饱和蒸气压为 37.60 kPa，其蒸发热不随温度而变化，为 $35.27 kJ \cdot mol^{-1}$ ，且甲醇蒸气可视为理想气体。(1) 试求过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔA 和 ΔG 。(2) 写出合适的平衡判据，并判别过程是否可逆。

7、将 1 mol 液态 Hg，从 0.1 MPa、25℃ 恒温压缩至压力为 10 MPa，求该过程的 ΔS 和 ΔG 。已知 25℃ 时液态 Hg 的密度为 $13.534 g \cdot cm^{-3}$ (可视为不随压力改变)，Hg 的摩尔质量为 $200.61 g \cdot mol^{-1}$ ，膨胀系数： $\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = 1.82 \times 10^{-4} K^{-1}$