

第3章 热力学第二定律单元测试题

一、填空题

1、对于无相变化、无化学变化只做体积功的封闭体系， $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$ ____ 0。

$$dG = -SdT + Vdp$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V > 0$$

2、有 1 mol 理想气体，始态温度为 T_1 ，体积为 V_1 ，经过下述不同过程达到终态，终态体积均为 $2V_1$ ，则系统的熵变分别为：

(1) 等温不可逆膨胀， ΔS ____ 0，(2) 绝热等外压膨胀， ΔS ____ 0，

(3) 绝热可逆膨胀， ΔS ____ 0。

$$>, >, =$$

80 页：

$$(1) \Delta S = nC_{V,m} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$$(2) \Delta S = nC_{p,m} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + nR \ln\left(\frac{p_1}{p_2}\right)$$

$$(3) \Delta S = nC_{p,m} \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) + nC_{V,m} \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)$$

3、实际气体经一不可逆循环： ΔS ____ 0， ΔU ____ 0， ΔG ____ 0。

$$\Delta S = 0, \Delta U = 0, \Delta G = 0.$$

4、理想气体向真空膨胀： W ____ 0， ΔS ____ 0， ΔG ____ 0。

$$=, >, >$$

5、将 50 kJ 的热由 350 K 的大热源传至 300 K 的另一个大热源时的 $\Delta S =$ ____。

$$\Delta S = \frac{\delta Q}{T} - \frac{\delta Q}{T} = \frac{50000 \text{ J}}{300 \text{ K}} - \frac{50000 \text{ J}}{350 \text{ K}} = 23.81 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

二、选择题

1、工作在 373 K 和 298 K 的两个大热源之间的卡诺机，其效率是 (A)

A : 20% B : 25% C : 75% D : 100%

2、对 1 mol 理想气体, $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$ 为 (A)

A : R/V B : 零 C : R D : $-R/p$

3、过冷水结成同温度下的冰, 则过程中 (C)

A : $\Delta S_{\text{系}} > 0$ B : $\Delta S_{\text{环}} < 0$ C : $(\Delta S_{\text{系}} + \Delta S_{\text{环}}) > 0$ D : $(\Delta S_{\text{系}} + \Delta S_{\text{环}}) < 0$

4、根据热力学第二定律, 在一循环过程中 (C)

- A. 功与热可以完全相互转化
- B. 功与热都不能完全相互转化
- C. 功可以完全转化为热, 热不能完全转化为功
- D. 功不能完全转化为热, 热可以完全转化为功

三、问答题

1、热力学第二定律的两种文字描述是什么? 热力学第二定律的数学表达式是什么?

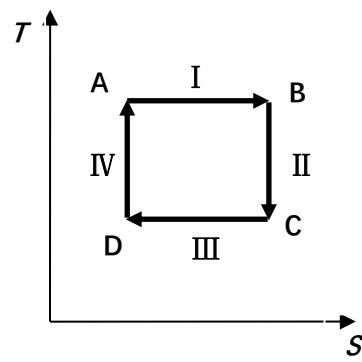
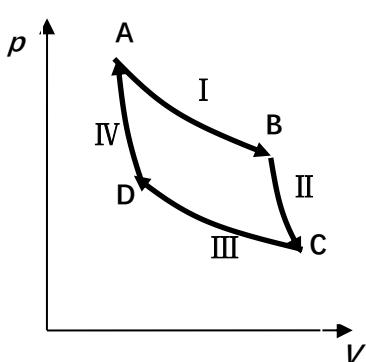
(1) 克劳修斯说法 (Clausius, R) 说法: “不可能把热从低温物体传到高温物体而不产生其它影响”

(2) 开尔文 (Kelvin, L) 说法: “不可能从单一热源吸取热量使之完全转变为功而不产生其它影响。”

$$\Delta S \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \begin{cases} > \text{不可逆} \\ = \text{可逆} \end{cases}$$

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \begin{cases} > \text{不可逆} \\ = \text{可逆} \end{cases}$$

2、卡诺循环是由哪四步组成的? 在 $p-V$ 图、 $T-S$ 图上分别表示出卡诺循环。



3、单组份体系热力学最基本的四个方程是什么？写出四组麦克斯韦关系式。

$$dH = TdS + Vdp, \quad dU = TdS - pdV, \quad dG = -SdT + Vdp, \quad dA = -SdT - pdV \quad 2\text{分}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V, \quad -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad 2\text{分}$$

四、证明题

(1) 试证： $dH = nC_{p,m}dT + [V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P]dP$

根据题给方程，可设 $H=f(T, P)$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP \quad 2'$$

热力学基本方程： $dH = TdS + VdP$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V \quad 2'$$

麦克斯韦关系式： $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$, 以及 $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P$

$$dH = C_PdT + [V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P]dP \quad 1'$$

(2) 证明： $\left\{\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right\}_P = -\frac{H}{T^2}$

$$\left\{\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right\}_P = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P - \frac{G}{T^2} = -\frac{S}{T} - \frac{G}{T^2} = -\frac{TS+G}{T^2}$$

五、计算题

1. 298 K 时，1 mol O₂(g)从 100 kPa 等温可逆压缩为 200 kPa，求此过程的 Q、

W、ΔU、ΔH、ΔS、ΔA、ΔG。气体视为理想气体。

解： $W = -nRT \ln(p_1/p_2) = -1 \times 8.3145 \times 298 \ln(100/200) = 1717 \text{ J}$

$$\Delta U = \Delta H = 0$$

$$\Delta U = Q + W$$

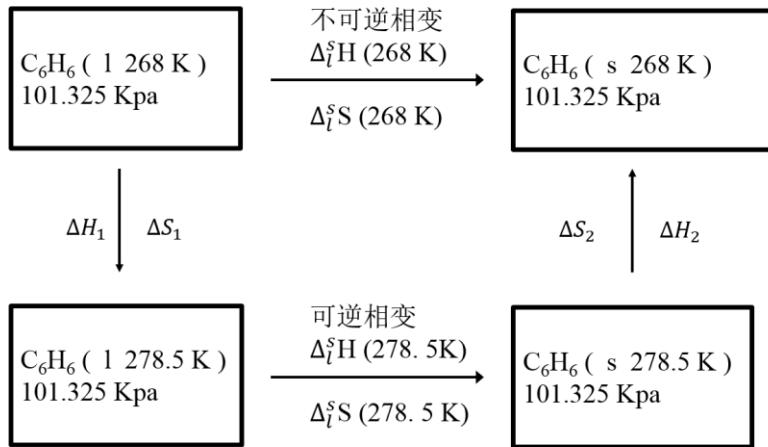
$$Q = -W = -1717 \text{ J} \quad (4 \text{ 分})$$

$$\Delta S = nR \ln(p_1/p_2) = -5.76 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \quad (2 \text{ 分})$$

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S = 1717 \text{ J} \quad (2 \text{ 分})$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 1717 \text{ J} \quad (2 \text{ 分})$$

2、1 mol 液态苯在 101.325 kPa, 268 K 能自动地凝固成 101.325 kPa, 268 K 的固态苯，并放热 9874 J，计算该过程系统的熵变 ΔS ，环境的熵变 ΔS_{amb} ，隔离系统的熵变 ΔS_{iso} 及过程的 ΔG 。已知苯的正常熔点为 278.5 K，苯的熔化热为 9916 J·mol⁻¹，Cp, m(C₆H₆, l)=126.8 J·K⁻¹·mol⁻¹，Cp, m(C₆H₆, s)=122.6 J·K⁻¹·mol⁻¹。



$$\Delta S_1 = nC_{p,m}(l) \ln(278.5/268) = 4.87 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{(268 \text{ K})} = -n\Delta_{vap}H_m^\theta/T = -35.61 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_2 = nC_{p,m}(s) \ln(268/278.5) = -4.71 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta S(\text{总}) = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_{(268 \text{ K})} = -35.45 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta H(268 \text{ K}) = Q_{sys} = -9874 \text{ J}$$

$$\Delta S_{amb} = \frac{-Q_{sys}}{T_{amb}} = \frac{9874}{268} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1} = 36.84 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{iso} = \Delta S_{amb} + \Delta S_{sys} = (-35.45 + 36.84) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1} = 1.39 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$$

因过程恒温恒压，固有

$$\Delta G(268 \text{ K}) = \Delta H(268 \text{ K}) - T\Delta S = -373 \text{ J}$$