

1. 理想气体经可逆与不可逆两种绝热过程: ( )

- (A) 可以从同一始态出发达到同一终态 (B) 从同一始态出发, 不可能达到同一终态
  - (C) 不能断定 (A)、(B) 中哪一种正确 (D) 可以达到同一终态, 视绝热膨胀还是绝热压缩而定
- [答] (B) 因为 绝热可逆  $\Delta S = 0$ , 绝热不可逆  $\Delta S > 0$ 。所以 状态函数  $S$  不同, 故终态不能相同。

2. 在凝固点, 液体凝结为固体(设液体密度小于固体密度), 在定压下升高温度时, 该过程的  $\Delta_1^s G$  值将: ( )

- (A) 增大 (B) 减小 (C) 不变 (D) 不能确定

[答] (A) 因  $(\partial \Delta_1^s G / \partial T)_p = -\Delta_1^s S = -\Delta_1^s H/T > 0$ ;  $\Delta_1^s H < 0$

3. 石墨(C)和金刚石(C)在 25°C, 101 325 Pa 下的标准燃烧焓分别为-393.4 kJ mol<sup>-1</sup> 和-395.3 kJ mol<sup>-1</sup>, 则

金刚石的标准生成焓  $\Delta_f H_m^\ddagger$  (金刚石, 298 K) 为: ( )

- (A) -393.4 kJ mol<sup>-1</sup> (B) -395.3 kJ mol<sup>-1</sup> (C) -1.9 kJ mol<sup>-1</sup> (D) 1.9 kJ mol<sup>-1</sup>

[答] (D) 燃烧热  $C + O_2 = CO_2(g)$



(1)

$$(1) = (3) - (2) = -393.4 - (-395.3) = 1.9$$

4. 1 mol 某气体的状态方程为  $pV_m = RT + bp$ ,  $b$  为不等于零的常数, 则下列结论正确的是: ( )

- (A) 其焓  $H$  只是温度  $T$  的函数
- (B) 其内能  $U$  只是温度  $T$  的函数
- (C) 其内能和焓都只是温度  $T$  的函数
- (D) 其内能和焓不仅与温度  $T$  有关, 还与气体的体积  $V_m$  或压力  $p$  有关

[答] (B)  $dU = -TdS - pdV$

$$(\partial U / \partial V_m)_T = -T(\partial S / \partial V_m)_T - p = T(\partial p / \partial T)_{V_m} - p$$

$$(\partial U / \partial V_m)_T = T(\partial p / \partial T)_{V_m} - p = RT/(V_m - b) - p = p - p = 0$$

$$(\partial U / \partial p)_T = -T(\partial V_m / \partial T)_p - p(\partial V_m / \partial p)_T = -RT/p + RT/p = 0$$

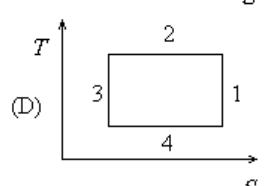
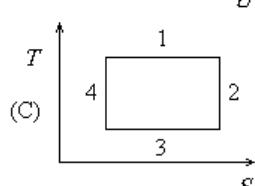
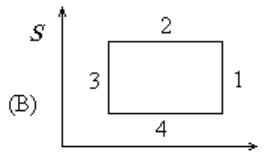
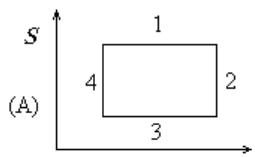
$U(T)$

$$\begin{aligned} \text{又 } H &= U + pV \quad (\partial H / \partial V_m)_T = (\partial U / \partial V_m)_T + [\partial(RT + bp)/\partial V]_T \\ &= 0 + b(\partial p / \partial V)_T = b[\partial(RT/(V-b))/\partial V]_T \neq 0 \end{aligned}$$

$H(T, V)$

这表明该气体的内能只是温度  $T$  的函数, 与  $V_m$  无关, 所以(B)正确。

5. 理想气体卡诺循环的图为下列四种情况中的哪一种? ( )



[答] (B) 绝热过程=等熵过程 等温过程=等内能过程

卡诺循环 1 等温过程 = 等内能过程 高温, 高内能

2 绝热膨胀过程 = 等熵过程

高温 → 低温 高内能 → 低内能

3 等温过程 = 等内能过程 低温, 低内能

4 绝热过程压缩 = 等熵过程

低温 → 高温 低内能 → 高内能

6. 在一简单的(单组分,单相,各向同性)封闭体系中,恒压只做膨胀功的条件下,吉布斯自由能值随温度升高如何变化? ( )

(A)  $(\partial G/\partial T)_p > 0$  (B)  $(\partial G/\partial T)_p < 0$  (C)  $(\partial G/\partial T)_p = 0$  (D) 视具体体系而定

[答] (B)  $(\partial G/\partial T)_p = -S < 0$

7. 在理想气体的  $S-T$  图上,任一条恒容线与任一条恒压线的斜率之比,在恒温时所代表的含义是:

( )

(A)  $(\partial S/\partial T)_V/(\partial S/\partial T)_p = 0$  (B)  $(\partial S/\partial T)_V/(\partial S/\partial T)_p = \infty$

(C)  $(\partial S/\partial T)_V/(\partial S/\partial T)_p = C_p/C_V$  (D)  $(\partial S/\partial T)_V/(\partial S/\partial T)_p = C_V/C_p$

[答] (D)  $dS = (1/T)(dU + pdV)$   $(\partial S/\partial T)_V = (1/T)(\partial U/\partial T)_V = C_V/T$

$dS = (1/T)(dH - Vdp)$   $(\partial S/\partial T)_p = (1/T)(\partial H/\partial T)_p = C_p/T$

8. 封闭体系从 A 态变为 B 态, 可以沿两条等温途径: 甲) 可逆途径; 乙) 不可逆途径, 则下列关系式:

(1)  $\Delta U_{\text{可逆}} > \Delta U_{\text{不可逆}}$  (2)  $W_{\text{可逆}} > W_{\text{不可逆}}$  (3)  $Q_{\text{可逆}} > Q_{\text{不可逆}}$

(4)  $(Q_{\text{可逆}} + W_{\text{可逆}}) < (Q_{\text{不可逆}} + W_{\text{不可逆}})$  正确的是: ( )

[答] (2)

9. 1mol 单原子分子理想气体, 从 273 K, 202.65 kPa, 经  $pT=\text{常数}$  的可逆途径压缩到 405.3 kPa 的终态, 该气体的  $\Delta U$  为: ( )

(A) 1702 J (B) -406.8 J (C) 406.8 J (D) -1702 J

[答] (D)  $p_1T_1=p_2T_2$   $273*202.65 = T_2*405.3$

$$\Delta U = Q_v = C_v(T_2 - T_1) = (3/2)R(T_2 - T_1)$$

10. 在物质的量恒定的  $S-T$  图中, 通过某点可以分别作出等容线和等压线, 其斜率分别为  $(\partial S/\partial T)_V = X$  和  $(\partial S/\partial T)_p = Y$ , 则在该点两曲线的斜率关系是 ( )

(A)  $X < Y$  (B)  $X = Y$  (C)  $X > Y$  (D) 无定值

[答] (A) 因为  $(\partial S/\partial T)_V = C_v/T$   $(\partial S/\partial T)_p = C_p/T$

通常情况下  $C_{p,m} > C_{V,m}$ ,  $X < Y$

11. 有三个大热源,其温度  $T_3 > T_2 > T_1$ , 现有一热机在下面两种不同情况下工作:

(1) 从  $T_3$  热源吸取  $Q$  热量循环一周对外作功  $W_1$ , 放给  $T_1$  热源热量为  $(Q-W_1)$

(2)  $T_3$  热源先将  $Q$  热量传给  $T_2$  热源, 热机从  $T_2$  热源吸取  $Q$  热量循环一周, 对外作功  $W_2$ , 放给  $T_1$  热源  $(Q-W_2)$  的热量

则上述两过程中功的大小为: ( )

(A)  $W_1 > W_2$  (B)  $W_1 = W_2$

(C)  $W_1 < W_2$  (D)  $W_1 \geq W_2$

[答] (A)

因为  $\eta_1 = W_1/Q = (T_3 - T_1)/T_3$ ,  $W_1 = Q(1 - T_1/T_3)$

$\eta_2 = W_2/Q = (T_2 - T_1)/T_2$ ,  $W_2 = Q(1 - T_1/T_2)$

所以  $W_1 > W_2$

12. 2 mol  $H_2$  和 2 mol  $Cl_2$  在绝热钢筒内反应生成  $HCl$  气体, 起始时为常温常压。则: ( )

- (A)  $\Delta_r U = 0$ ,  $\Delta_r H = 0$ ,  $\Delta_r S > 0$ ,  $\Delta_r G < 0$   
 (B)  $\Delta_r U < 0$ ,  $\Delta_r H < 0$ ,  $\Delta_r S > 0$ ,  $\Delta_r G < 0$   
 (C)  $\Delta_r U = 0$ ,  $\Delta_r H > 0$ ,  $\Delta_r S > 0$ ,  $\Delta_r G < 0$   
 (D)  $\Delta_r U > 0$ ,  $\Delta_r H > 0$ ,  $\Delta_r S = 0$ ,  $\Delta_r G > 0$

[答] (C)

$Q_v=0$ ,  $W=0$ ,  $\Delta_r U=0$

$\Delta_r H=\Delta_r U+\Delta(PV)=nR\Delta T$ , 放热反应  $\Delta T>0$ ,  $\Delta_r H>0$

13. 1 mol 373 K,  $p^3$ 下的水经下列两个不同过程变成 373 K,  $p^3$ 下的水气

(1) 等温等压可逆蒸发

(2) 真空蒸发

这两个过程中功和热的关系为: ( )

- (A)  $W_1 > W_2$      $Q_1 > Q_2$     (B)  $W_1 < W_2$      $Q_1 < Q_2$   
 (C)  $W_1 = W_2$      $Q_1 = Q_2$     (D)  $W_1 > W_2$      $Q_1 < Q_2$

[答] (A)

(1)  $W$  (可逆)最大 (A, D)

(2) 真空蒸发  $W=0$ ,  $\Delta U=Q_2=Q_v=Op-nRT$ ,  $Q_2 < Q_1$

1. 从微观角度而言,熵具有统计意义,它是体系\_\_\_\_\_的一种量度。熵值小的状态相对于\_\_\_\_\_的状态。在隔离体系中,自\_\_\_\_\_的状态向\_\_\_\_\_的状态变化,是自发变化的方向,这就是热力学第二定律的本质。

[答] 微观状态数 比较有秩序 比较有秩序 比较无秩序

2. 单原子理想气体的  $C_{V,m}=(3/2)R$ ,  $[(\partial T/\partial S)_p]/[(\partial T/\partial S)_V]$  等于 \_\_\_\_\_。

[答] 等于 0.6

因为  $[(\partial T/\partial S)_p]/[(\partial T/\partial S)_V] = C_V/C_p = C_{V,m}/C_{p,m} = 0.6$

$(C_{V,m} = (3/2)R, C_{p,m} = (5/2)R)$

3. 有个学生对理想气体的某个公式记得不太真切了,他只模糊地记得是

$(\partial S/\partial X)_y = -nR/p$ , 按你的看法,这个公式的正确表达式中,X 应为 \_\_\_\_\_, y 应为 \_\_\_\_\_。

[答]  $T p$

$dG = -SdT + Vdp$

$(\partial S/\partial p)_T = -(\partial V/\partial T)_p = -nR/p$

$dF = -SdT - pdV$

$(\partial S/\partial V)_T = -(\partial p/\partial T)_V = -nR/V$

4. 理想气体等温 ( $T=300K$ ) 膨胀过程中从热源吸热 600J, 做的功仅是变到相同终态最大功的  $1/10$ , 则体系的熵变  $\Delta S =$  \_\_\_\_\_。

[答] 因为  $W_R = Q_R = 600 \text{ J} \times 10 = 6.000 \text{ kJ}$

所以  $\Delta S = Q_R/T = 6000 \text{ J}/300 \text{ K} = 20 \text{ J K}^{-1}$

5. 对 1mol Van der waals 气体,  $(\partial S/\partial V)_T =$  \_\_\_\_\_。

[答]  $(p+a/V_m^2)(V_m-b)=RT$      $p=RT/(V_m-b)-a/V_m^2$

$dF = -SdT - pdV$

$(\partial S/\partial V)_T = (\partial p/\partial T)_V = R/(V_m-b)$

6. 公式  $-\Delta F = W_R$  的意思是, 在\_\_\_\_\_体系下, 等温情况下, 体系所能做的\_\_\_\_\_等于其亥姆霍兹自由能的减少。

[答] 封闭 最大功

1. 1 mol 单原子分子理想气体, 始态为  $p_1=202.650 \text{ Pa}$ ,  $T_1=273 \text{ K}$ , 沿可逆途径  $p/TV=a$ (常数)至终态,

压力增加一倍，计算  $V_1, V_2, T_2, \Delta U, \Delta H, Q, W$  及该气体沿此途径的热容  $C$ 。

[答]  $V_1=nRT_1/P_1$

$$P/(TV)=(RT/V)/(TV)=R/V^2=a \quad V=\text{const}$$

$$V_2=V_1, \quad P_2=2P_1, \quad T_2=2T_1$$

$$\Delta U=C_V(T_2-T_1)=Q_v \quad C_V=(3/2)R$$

$$\Delta H=\Delta U+\Delta PV=Q_v+V\Delta P$$

2. 1 mol 273.15 K, 101.325 kPa 的  $O_2(g)$  气与 3 mol 373.15 K, 101.325 kPa 的  $N_2(g)$  气在绝热条件下混合，终态压力为 101.325 kPa，若  $O_2(g)$  和  $N_2(g)$  均视为理想气体，试计算孤立体系的熵变。

[答] 设终态温度为  $T$ ，则

$$(1 \text{ mol}) C_{p,m}(O_2)(T-273.15 \text{ K}) = (3 \text{ mol}) C_{p,m}(N_2) (373.15 \text{ K}-T)$$

$$\text{因为 } C_{p,m}(O_2)=C_{p,m}(N_2)=(7/2)R \quad \text{解得: } T=348.15 \text{ K}$$

将绝热条件下的上述理想气体的混合过程设计为如下可逆过程：

$O_2$	$N_2$	
1 mol	3 mol	
273.15 K	373.15 K	
$p^\ominus$	$p^\ominus$	

$\xrightarrow[\Delta S_1]{\text{恒压变温}}$

$O_2$	$N_2$	
1 mol	3 mol	
348.15 K	348.15 K	
$p^\ominus$	$p^\ominus$	

$\xrightarrow[\Delta S_2]{\text{混合}}$

$O_2+N_2$	4 mol	348.15 K
$p(O_2)=\frac{1}{4}p^\ominus, p(N_2)=\frac{3}{4}p^\ominus$		

$$\Delta S_1 = \Delta S_1(O_2) + \Delta S_1(N_2)$$

$$= \int (C_p 1/T) dT + \int (C_p 2/T) dT$$

$$= 1 \text{ mol} \times \frac{7}{2} R \ln(348.15 \text{ K}/273.15 \text{ K}) + 3 \text{ mol} \times \frac{7}{2} R \ln(348.15 \text{ K}/373.15 \text{ K}) = 1.006 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta S_2 = -\sum n_i R \ln x_i$$

$$= n(O_2) R \ln[p_1(O_2)/p_2(O_2)] + n(N_2) R \ln[p_1(N_2)/p_2(N_2)]$$

$$= 1 \text{ mol} \times R \ln(p^\ominus/0.25p^\ominus) + 3 \text{ mol} \times R \ln(p^\ominus/0.75p^\ominus)$$

$$= 18.70 \text{ J K}^{-1}$$

因为是绝热条件下混合，所以  $\Delta S_{\text{环}} = 0$

$$\Delta S_{\text{孤立}} = \Delta S_{\text{体系}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 19.71 \text{ J K}^{-1}$$

3. 300.2 K 的 1 mol 理想气体，压力从标准压力  $p^\ominus$  经等温可逆压缩到  $10p^\ominus$ ，求  $Q, W, \Delta U_m, \Delta H_m, \Delta S_m, \Delta A_m$  和  $\Delta G_m$ 。

[答]  $\Delta U_m = 0 \quad \Delta H_m = 0 \quad \text{理想气体}$

$$W = RT \ln(p_2/p_1) = (8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (300.2 \text{ K}) \ln[10p/p] = 5.747 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$Q = -W = -5.747 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta F_m = W_R = 5.747 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G_m = W_R = 5.747 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S_m = Q_R/T = -19.14 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

4. 一气体服从状态方程  $pV_m = RT + Bp$ ，且热容与温度无关。试导出绝热可逆膨胀中  $T$  与  $V_m$  的关系式。

[答]  $p(V_m-B)=RT \quad p=RT/(V_m-B)$

$$dU = \delta Q - pdV$$

$$\delta Q = 0, \quad dU = -pdV$$

$$C_v dT = -pdV$$

$$\int_{T_1}^{T_2} \left( C_V/T \right) dT = - \int_{V_1}^{V_2} \left[ R/(V_m \cdot B) \right] dV$$

$$C_V \ln(T_2/T_1) = -R \ln[(V_{m,2} \cdot B)/(V_{m,1} \cdot B)]$$

$$T_2(V_{m,2} \cdot B)^{R/C_V} = T_1(V_{m,1} \cdot B)^{R/C_V}$$

$$T(V_m \cdot B)^{R/C_V} = \text{常数}$$

5. 某气体服从状态方程  $pV_m = RT + \alpha p$  ( $\alpha > 0$  的常数), 若该气体经恒温可逆膨胀, 其内能变化  $\Delta U_m = ?$

$$P = RT/(Vm - a)$$

$$dU = TdS - pdV$$

$$\begin{aligned} (\partial U / \partial V)_T &= T(\partial S / \partial V)_T - p = T(\partial p / \partial T)_V \cdot p \\ &= TR/(V \cdot \alpha) - RT/(V \cdot \alpha) = 0 \end{aligned}$$

所以  $\Delta U = 0$

(1) 已知水在  $50 p^3$  下沸点为  $265^\circ\text{C}$ ,  $p^3$  下沸点为  $100^\circ\text{C}$ , 试比较: (a) 在  $p^3$  下, (b) 在  $50 p^3$  下, 工作于水的沸点的蒸气机的理论效率。假定低温热源温度均为  $40^\circ\text{C}$ 。

- (2) 在题 (1) 中, 若两种情况下都要对外作功  $1000 \text{ J}$ , 则必须从高温热源吸热各多少?  
 (3) 欲提高卡诺热机效率, 是保持  $T_1$  不变、升高  $T_2$  好, 还是保持  $T_2$  不变、降低  $T_1$  好? 并说明理由。

[答] (1)  $\eta_1 = (T_2 - T_1)/T_2 = 0.161$

$$\eta_2 = (T'_2 - T_1)/T'_2 = 0.418$$

$$(2) Q_1 = W/\eta_1 = 6.212 \text{ kJ} ; \quad Q_2 = W/\eta_2 = 2.392 \text{ kJ}$$

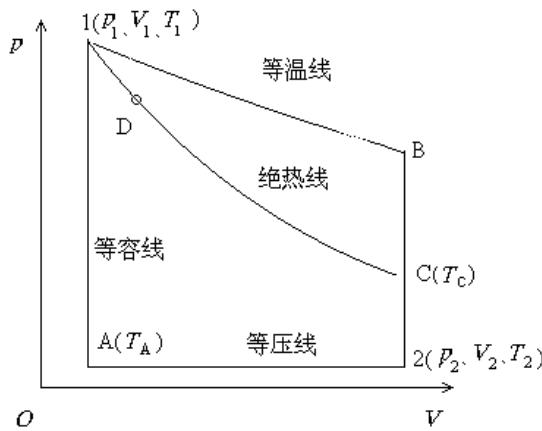
$$(3) \text{ 因为 } \eta = (T_2 - T_1)/T_2$$

$$(\partial \eta / \partial T_2)_{T_1} = T_1/T_2^2 \quad -(\partial \eta / \partial T_1)_{T_2} = 1/T_2$$

$$(\partial \eta / \partial T_2)_{T_1} < -(\partial \eta / \partial T_1)_{T_2}$$

降低  $T_1$  为好

6. 某种理想气体从始态  $(p_1, V_1, T_1)$  经由 (1) 1A2; (2) 1B2; (3) 1DC2 三种准静态过程变到终态  $(p_2, V_2, T_2)$ , 如下图所示。试求各过程中的  $W$ 、 $Q$  及体系  $\Delta U$  的表达式。假定其热容为一常数。



(0249)

[答] (1)  $Q_1 = C_V(T_A - T_1) + C_p(T_2 - T_A)$

$$\begin{aligned}
 W_1 &= -p_2(V_2 - V_1) & \Delta U_1 &= C_V(T_2 - T_1) \\
 (2) \quad Q_2 &= \Delta U_2 - W_2 = C_V(T_2 - T_1) + RT\ln(V_2/V_1) \\
 W_2 &= RT\ln(V_2/V_1) & \Delta U_2 &= C_V(T_2 - T_1) \\
 (3) \quad W_3 &= (p_2V_2 - p_1V_1)/(1-\gamma) = -C_V(T_C - T_1) \\
 \Delta U_3 &= C_V(T_2 - T_1) & Q_3 &= \Delta U_3 - W_3 = C_V(T_2 - T_C)
 \end{aligned}$$

7. 已知在  $p^{\exists}$ , 298 K 时,  $H_2(g)$  的摩尔熵为  $130.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , 摩尔定压热容为  $C_{p,m} = 28.87 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 。求:

(1)  $p^{\exists}$ , 373 K 时  $H_2(g)$  的摩尔熵; (2) 1 mol  $H_2(g)$  在  $p^{\exists}$  下由 298 K 加热到 373 K 的  $\Delta G^{\$}$ 。

[答] (1)  $\Delta S_m = C_{p,m} \ln(T_2/T_1) = S_m^{\$}(T_2) - S_m^{\$}(T_1)$

$$S_m^{\$}(373 \text{ K}) = S_m^{\$}(298 \text{ K}) + \Delta S_m = 137.2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$(2) \quad \Delta G^{\$} = \Delta H^{\$} - \Delta(TS_m^{\$})$$

$$= nC_{p,m}(T_2 - T_1) - n[T_2 S_m^{\$}(T_2) - T_1 S_m^{\$}(T_1)] = 10.06 \text{ kJ}$$

8. 请计算 1 mol 苯的过冷液体在  $-5^\circ\text{C}$ ,  $p^{\exists}$  下凝固的  $\Delta_1^s S$  和  $\Delta_1^s G$ 。已知  $-5^\circ\text{C}$  时, 固态苯和液态苯的饱和蒸气压分别为  $0.0225 \text{ p}^{\exists}$  和  $0.0264 \text{ p}^{\exists}$ ;  $-5^\circ\text{C}$ ,  $p^{\exists}$  时, 苯的摩尔熔化热为  $9.860 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。

(0767) [答]

设体系经 5 步可逆过程完成该变化

$$\Delta G_1 = \int_{p^s}^{0.0264 p^s} V_m(l) dP = V_m(l)(0.0264 - 1)p^{\exists}$$

$$\Delta G_5 = \int_{0.0225 p^s}^{p^s} V_m(s) dP = V_m(s)(1 - 0.0225)p^{\exists}$$

$$\Delta G_2 = \Delta G_4 = 0 \text{ (恒温恒压可逆相变)}$$

$$\Delta G_3 = nRT\ln(p_2/p_1) = -356.4 \text{ J}$$

$$\text{因为 } V_m(s) = V_m(l) \text{ 所以 } \Delta G_1 \approx \Delta G_5$$

$$\text{所以 } \Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 + \Delta G_4 + \Delta G_5 = -356.4 \text{ J}$$

$$\Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T = -35.44 \text{ J K}^{-1}$$

请判断在下列过程中, 体系的  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta F$ ,  $\Delta G$  中有哪些为零?

(A) 水蒸气经绝热可逆压缩变成液体水。

(B) 恒温、恒压条件下, Zn 和 CuSO<sub>4</sub> 溶液在可逆电池中发生置换反应

(C) 水蒸气通过蒸气机对外作功后恢复原状

[答] (A)  $\Delta S = 0$  (B) 全不为零 (C) 全都为零