

热力学第一/二定律补充题

1. 对于一定量的理想气体，下列过程可能发生的是：()

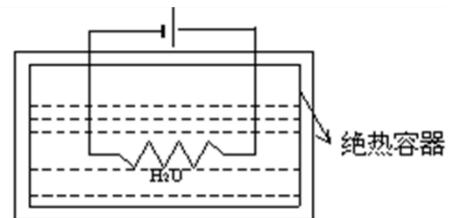
- (1) 对外作功，同时放热
- (2) 体积不变，而温度上升，并且是绝热过程，无非体积功
- (3) 恒压下绝热膨胀
- (4) 恒温下绝热膨胀

(A) (1),(4) (B) (2),(3) (C) (3),(4) (D) (1),(2)

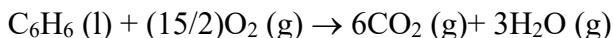
2. 如图，在绝热盛水容器中，浸有电阻丝，通以电流一段时间，如以电阻丝为体

系，则过程的 Q 、 W 和体系的 ΔU 值符号为 ()

- (A) $W = 0, Q < 0, \Delta U < 0$
- (B) $W > 0, Q < 0, \Delta U > 0$
- (C) $W = 0, Q > 0, \Delta U > 0$
- (D) $W < 0, Q = 0, \Delta U > 0$



3. 苯在一个刚性的绝热容器中燃烧，则：()



- (A) $\Delta U = 0, \Delta H < 0, Q = 0$
- (B) $\Delta U = 0, \Delta H > 0, W = 0$
- (C) $\Delta U = 0, \Delta H = 0, Q = 0$
- (D) $\Delta U \neq 0, \Delta H \neq 0, Q = 0$

4. 下面叙述中不正确的是：()

- (A) 对于理想气体， $C_{p,m}$ 与 $C_{V,m}$ 之差一定是 R
- (B) 对于实际气体，若吸收相同的热量，则体系在恒容过程中的温度升高值一定大于恒压过程
- (C) 对于实际气体，若吸收相同的热量，则体系在恒容过程中的内能改变一定小于恒压过程
- (D) 对于单原子晶体，当温度足够高时， $C_{V,m}$ 约为 $3R$

5. 某绝热封闭体系在接受了环境所做的功之后，其温度：()

- (A) 一定升高
- (B) 一定降低
- (C) 一定不变
- (D) 不一定改变

6. 某化学反应在恒压、绝热和只作体积功的条件下进行，体系的温度由 T_1 升高

到 T_2 ，则此过程的焓变 ΔH : ()

- (A) 小于零 (B) 等于零 (C) 大于零 (D) 不能确定

7. 体积恒定为 10dm^3 的容器中，一定量的双原子理想气体变化过程的 $\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V$ 为

- (A) 10 dm^3 (B) 15 dm^3 (C) 25 dm^3 (D) 35 dm^3 ()

8. 理想气体经节流膨胀过程后，则 ()

- (A) $Q > 0, \Delta H > 0, \Delta p > 0$ (B) $Q < 0, \Delta H = 0, \Delta p > 0$
(C) $Q = 0, \Delta H = 0, \Delta p < 0$ (D) $Q > 0, \Delta H = 0, \Delta p = 0$

9. 2mol 某单原子理想气体，由始态 $100\text{kPa}, 100\text{dm}^3$ ，先恒压冷却使体积缩小至 50dm^3 ，再恒容加热使压力升高至 200kPa 。求整个过程的 W 、 Q 、 ΔU 和 ΔH 。

10. 将 1mol 、 100°C 、 101.325kPa 的液体水在 100°C 和 50.6625kPa 外压条件下，蒸发为 100°C 、 50.6625kPa 下的水蒸气(视为理想气体)。试求蒸发过程的 Q 、 W 、 ΔU 和 ΔH 。已知液体水 100°C 时的饱和蒸气压为 101.325kPa ，摩尔蒸发焓 $\Delta_{\text{vap}}H_m = 40.67\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

11. 1mol 双原子理想气体由始态 $100\text{kPa}, 5\text{dm}^3$ ，沿 $pT = K$ (K 为常数) 的可逆途径变化到压力为 200kPa 的终态。试求过程的 Q 、 W 、 ΔU 和 ΔH 。

12. 已知 298K 时，反应 $\text{HCOOH(l)} + \text{CH}_3\text{OH(l)} \rightarrow \text{HCOOCH}_3\text{(l)} + \text{H}_2\text{O(l)}$ 的 $\Delta_rH_m^\ominus = -1.63\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，液体甲酸、液体甲醇、液体水和二氧化碳气体的 $\Delta_fH_m^\ominus$ 分别为 $-424.72\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $-238.66\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $-285.83\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $-393.51\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。试求 298K 时甲酸甲酯的 $\Delta_cH_m^\ominus$ 。

13. 298K ， p^\ominus 时， $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH(l)}$ 的 $\Delta_cH_m^\ominus = -1366.9\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ， $\text{CO}_2\text{(g)}$ 和 $\text{H}_2\text{O(l)}$ 的 $\Delta_fH_m^\ominus$ 分别为 -393.5 和 $-285.9\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

(1) 写出 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH(l)}$ 燃烧反应以及 $\text{CO}_2(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O(l)}$ 的生成反应的热化学方程式。

(2) 计算 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH(l)}$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus$.

(3) 若 2.0mol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH(l)}$ 在氧弹中燃烧，其热效应为多少？

14. 求反应 $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的热效应与温度的函数关系式。

物质	$\Delta_f H_m^\ominus(298\text{ K})$ (kJ·mol ⁻¹)	$C_{p,m} = a + bT + cT^2$		
		a (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)	b (10 ⁻³ J·K ⁻² ·mol ⁻¹)	c (10 ⁻⁶ J·K ⁻³ ·mol ⁻¹)
$\text{CH}_4(\text{g})$	-74.6	14.15	75.496	-17.99
$\text{O}_2(\text{g})$	0	29.96	4.18	/
$\text{H}_2\text{O(g)}$	-241.8	30.00	10.7	-2.022
$\text{CO}_2(\text{g})$	-393.5	44.22	8.79	/

15. 已知 Virial 方程 $pV_m = RT + bp$ (其中 $b = 2.67 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)

(1) 当 1mol H_2 在 298K, 1013.25kPa 下, 反抗恒外压 101.325kPa 等温膨胀, 求所做的功。

(2) 如果 H_2 为理想气体, 经历上述过程做功多少? 试与 (1) 比较之, 并解释原因。

(3) 计算过程 (1) 的 ΔU 和 ΔH 。

(4) 求该气体的 $C_p - C_v$ 的值。

(5) 该气体在焦-汤实验中温度如何变化?

(6) 假定该气体的热容与温度无关, 试导出该气体在绝热可逆过程中的过程方程。

16. 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) $\Delta_r U > 0$, $\Delta_r H > 0$, $\Delta_r S = 0$, $\Delta_r G > 0$

17. 恒压下, $W_f = 0$ 时, 反应 $A \rightarrow B$ 温度越高放热越多, 则 A 的 ()

- (A) $(\partial S/\partial T)_p$ 较大 (B) $(\partial H/\partial T)_p$ 较小 (C) $\Delta_f H_m^\ominus$ 较小 (D) $\Delta_f G_m^\ominus$ 较大

18. 某化学反应在 300 K , p^\ominus 下于烧杯中进行, 放热 $60\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 若在相同条件下安排成可逆电池进行, 吸热 $6\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 则

(1) 该体系的熵变为: ()

- (A) $-200\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ (B) $200\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
(C) $-20\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ (D) $20\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

(2) 当反应进度 $\xi = 1\text{ mol}$ 时, 可能做的最大非膨胀功为: ()

- (A) -54 kJ (B) 54 kJ (C) -66 kJ (D) 66 kJ

19. 已知 25°C 液体水 H_2O (*l*) 的饱和蒸气压为 3168 Pa , 试计算 25°C 及 p^\ominus 的 1 mol 过冷水蒸气变成同温同压的 H_2O (*l*) 的 ΔG , 并判断过程是否自发。

20. 请证明简单状态变化中, 体系的熵变可表示为:

$$dS = \frac{C_V}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + \frac{C_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV$$

并导出对于理想气体, 若始态为 p_1, V_1 , 终态为 p_2, V_2 , C_p, C_V 均为常数, 其熵变为

$$\Delta S = C_V \ln \frac{p_2}{p_1} + C_p \ln \frac{V_2}{V_1}$$

21. 某物质的焦耳-汤姆逊系数 μ_{J-T} 和 C_p 均仅为温度的函数而与压力无关, 证明 $\mu_{J-T} C_p$ 之积必为常数, 且有焓 $H = \Phi(T) - \mu_{J-T} C_p p$, 式中 $\Phi(T)$ 为温度的函数。

22. 在 p^\ominus 和 373.15 K 下, 把 2 mol 水通过下列两种途径蒸发为同温同压的水蒸气, 试分别计算 Q , W , ΔU , ΔH , ΔA , ΔG 和 ΔS 。已知在 373.15 K 和 p^\ominus 下, 水的摩尔汽化热为 $40.69\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。水蒸气可视为理想气体。

(1) 可逆蒸发;

(2) 向真空蒸发, 并用熵判据判断此过程是否自发。