

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 , $101\ 325\ \text{Pa}$ 下的标准燃烧焓分别为 $-393.4\ \text{kJ mol}^{-1}$ 和 $-395.3\ \text{kJ mol}^{-1}$, 则金刚石的标准生成焓 $\Delta_f H_m^s$ (金刚石, $298\ \text{K}$)为: ()

- (A) $-393.4\ \text{kJ mol}^{-1}$ (B) $-395.3\ \text{kJ mol}^{-1}$ (C) $-1.9\ \text{kJ mol}^{-1}$ (D) $1.9\ \text{kJ mol}^{-1}$

[答] (D) 燃烧热 $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2(\text{g})$
(3) \uparrow (2) \uparrow
生成焓 $\text{C}(\text{石墨}) \rightarrow \text{C}(\text{金刚石})$
(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) $dU = -TdS - pdV$

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

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

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

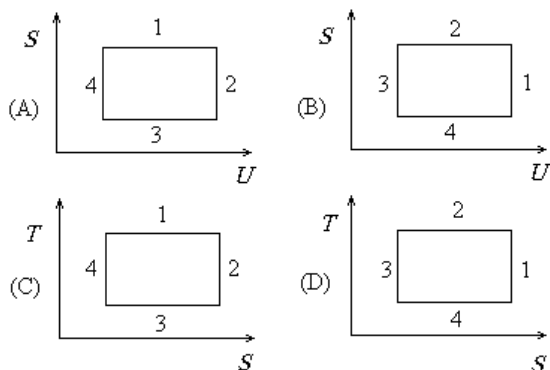
$U(T)$

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

$H(T, V)$

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 ΔU 为: ()

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

[答] (D) $p_1 T_1 = p_2 T_2$ $273 \times 202.65 = T_2 \times 405.3$

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

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)

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

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

13. 1 mol 373 K, p^\ominus 下的水经下列两个不同过程变成 373 K, p^\ominus 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 $W=0, \Delta U=Q_2=Q_v=Q_p=nRT, Q_2 < Q_1$

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

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

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

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 ($T=300\text{K}$) 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 $W_R = Q_R = 600 \text{ J} \times 10 = 6.000 \text{ kJ}$

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

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

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

$$dF = -SdT - pdV$$

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

6. 公式 $-\Delta F = W_R$ 的意义是,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] $V_1 = nRT_1/P_1$

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

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

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

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

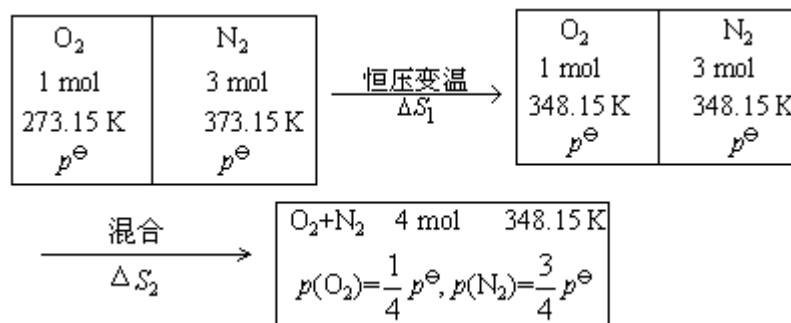
2. 1 mol 273.15 K, 101.325 kPa 的 $O_2(g)$ 气与 3 mol 373.15 K, 101.325 kPa 的 $N_2(g)$ 气在绝热条件下混合, 终态压力为 101.325 kPa, 若 $O_2(g)$ 和 $N_2(g)$ 均视为理想气体, 试计算孤立体系的熵变。

[答] 设终态温度为 T , 则

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

因为 $C_{p,m}(O_2) = C_{p,m}(N_2) = (7/2)R$ 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:



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

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

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

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

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

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

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

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 ΔG_m 。

[答] $\Delta U_m = 0 \quad \Delta H_m = 0$ 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] $p(V_m - B) = RT \quad p = RT/(V_m - B)$

$dU = \delta Q - p dV$

$\delta Q = 0, \quad dU = -p dV$

$C_v dT = -p dV$

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

$$C_V \ln(T_2/T_1) = -R \ln[(V_{m2} - B)/(V_{m1} - B)]$$

$$T_2(V_{m2} - B)^{R/C_V} = T_1(V_{m1} - B)^{R/C_V}$$

$$T(V_m - B)^{R/C_V} = \text{常数}$$

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 $\Delta U_m = ?$ 。

$$p = RT/(V_m - \alpha)$$

$$dU = TdS - pdV$$

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

$$\text{所以 } \Delta U = 0$$

(1) 已知水在 $50p^\circ$ 下沸点为 265°C , p° 下沸点为 100°C , 试比较: (a) 在 p° 下, (b) 在 $50p^\circ$ 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°C 。

(2) 在题 (1) 中, 若两种情况下都要对外作功 1000 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。

$$[\text{答}] \quad (1) \quad \eta_1 = (T_2 - T_1)/T_2 = 0.161$$

$$\eta_2 = (T_2' - T_1)/T_2' = 0.418$$

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

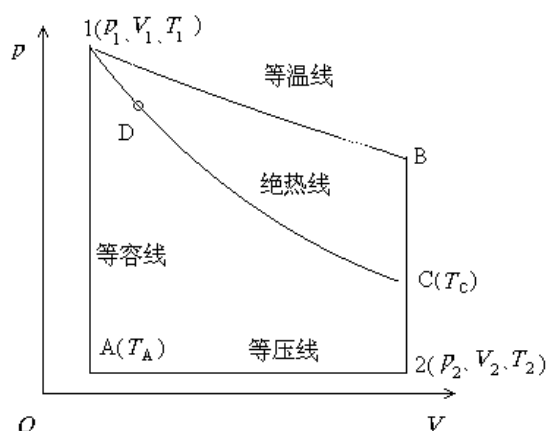
$$(3) \quad \text{因为 } \eta = (T_2 - T_1)/T_2$$

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

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

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 ΔU 的表达式。假定其热容为一常数。



(0249)

$$[\text{答}] \quad (1) \quad Q_1 = C_V(T_A - T_1) + C_p(T_2 - T_A)$$

$$\begin{aligned}
 W_1 &= -p_2(V_2 - V_1) & \Delta U_1 &= C_V(T_2 - T_1) \\
 (2) \quad Q_2 &= \Delta U_2 - W_2 = C_V(T_2 - T_1) + RT \ln(V_2/V_1) \\
 W_2 &= RT \ln(V_2/V_1) & \Delta U_2 &= C_V(T_2 - T_1) \\
 (3) \quad W_3 &= (p_2 V_2 - p_1 V_1)/(1-\gamma) = -C_V(T_C - T_1) \\
 \Delta U_3 &= C_V(T_2 - T_1) & Q_3 &= \Delta U_3 - W_3 = C_V(T_2 - T_C)
 \end{aligned}$$

7. 已知在 p^\ominus , 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^\ominus , 373 K 时 $H_2(g)$ 的摩尔熵; (2) 1 mol $H_2(g)$ 在 p^\ominus 下由 298 K 加热到 373 K 的 ΔG^\ominus 。

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

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

(2) $\Delta G^\ominus = \Delta H^\ominus - \Delta(TS_m^\ominus)$

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

8. 请计算 1 mol 苯的过冷液体在 -5°C , p^\ominus 下凝固的 $\Delta_1^\ominus S$ 和 $\Delta_1^\ominus G$ 。已知 -5°C 时, 固态苯和液态苯的饱和蒸气压分别为 $0.0225 p^\ominus$ 和 $0.0264 p^\ominus$; -5°C , p^\ominus 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

$$\Delta G_1 = \int_{p^\ominus}^{0.0264 p^\ominus} V_m(l) dp = V_m(l)(0.0264 - 1)p^\ominus$$

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

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

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

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

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

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

请判断在下列过程中, 体系的 ΔU , ΔH , ΔS , ΔF , ΔG 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_4 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