

一、选择题

1. 2 分 (0845)室温下,  $10p^\ominus$ 的理想气体绝热节流膨胀至  $5p^\ominus$ 的过程有:

- (1)  $W > 0$       (2)  $T_1 > T_2$       (3)  $Q = 0$       (4)  $\Delta S > 0$

其正确的答案应是:

( )

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

[答] (A)

因为绝热, 所以  $Q = 0$

由于理想气体节流膨胀后  $T$  不变

又  $W = -p_1 V_1 + p_2 V_2 = nRT_2 - nRT_1 = 0$

因此  $dS = (dU + pdV)/T = C_V dT/T + pdV/T = nRdV/V$

故  $\Delta S = nR \int_{V_1}^{V_2} (1/V) dV = nR \ln(V_2/V_1) > 0$  (因  $V_2 > V_1$ )

故答案为 (A)

3. 2 分 (0156)下述哪一种说法正确?

( )

因为  $\Delta H_p = Q_p$ , 所以:

- (A) 恒压过程中, 焓不再是状态函数  
(B) 恒压过程中, 体系与环境无功的交换  
(C) 恒压过程中, 焓变不能量度体系对外所做的功  
(D) 恒压过程中,  $\Delta U$  不一定为零

[答] (D)

4. 2 分 (0939) 在  $300^\circ\text{C}$  时, 2 mol 某理想气体的吉布斯自由能  $G$  与赫姆霍兹自由能  $F$  的差值为:

( )

- (A)  $G - F = 1.247 \text{ kJ}$       (B)  $G - F = 2.494 \text{ kJ}$   
(C)  $G - F = 4.988 \text{ kJ}$       (D)  $G - F = 9.977 \text{ kJ}$

[答] (C)

(2 分)

$$G - F = pV = nRT = 4.988 \text{ kJ}$$

5. 2 分 (0304) 某理想气体的  $\gamma = C_p/C_V = 1.40$ , 则该气体为几原子分子气体? ( )

- (A) 单原子分子气体      (B) 双原子分子气体  
(C) 三原子分子气体      (D) 四原子分子气体

[答] (B)

6. 2 分 (1030) 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)

$$dU = TdS + PdV \quad dS = dU/T - PdV/T \quad ((\partial S/\partial T)_V = (\partial U/\partial T)_V/T = C_V/T)$$

$$dH = TdS + VdP \quad dS = dH/T - VdP/T \quad ((\partial S/\partial T)_p = (\partial H/\partial T)_p/T = C_p/T)$$

$$(\partial S/\partial T)_V = C_V/T = X \quad (\partial S/\partial T)_p = C_p/T = Y$$

通常情况下  $C_{p,m} > C_{V,m}$ ,  $X < Y$

8. 2 分 (9031) 在  $101.325 \text{ kPa}$  下,  $385 \text{ K}$  的水变为同温下的水蒸气, 对该变化过程, 下列各式中哪个正确? ( )

- (A)  $\Delta S_{\text{体}} + \Delta S_{\text{环}} > 0$       (B)  $\Delta S_{\text{体}} + \Delta S_{\text{环}} < 0$   
(C)  $\Delta S_{\text{体}} + \Delta S_{\text{环}} = 0$       (D)  $\Delta S_{\text{体}} + \Delta S_{\text{环}}$  的值不能确定

[答] (A)

(2 分)

9. 2 分 (0124) 封闭体系中, 有一个状态函数保持恒定的变化途径是什么途径? ( )

- (A) 一定是可逆途径 (B) 一定是不可逆途径  
(C) 不一定是可逆途径 (D) 体系没有产生变化

[答] (C)

二、填空题

12. 2 分 (0079) 10 mol 单原子理想气体, 在恒外压  $0.987p^\ominus$  下由 400 K,  $2p^\ominus$  等温膨胀至  $0.987p^\ominus$ , 物体对环境做功 \_\_\_\_\_ kJ。

$$W = -P_2(V_2 - V_1) = nRT(P_2/P_1 - 1) = 10 \times 8.314 \times 400 \times (0.987/2 - 1)/1000 = -16.84 \text{ kJ}$$

13. 2 分 (1092) 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  $\Delta U_m =$  \_\_\_\_\_ J。

[答] 零

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

所以  $\Delta U = 0$

14. 2 分 (0388) 已知反应  $2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$  在 298 K 时恒容反应热  $Q_V = -564$

kJ mol<sup>-1</sup>, 则  $\text{H}_2(\text{g})$  在 298 K 时标准摩尔燃烧焓  $\Delta_c H_m^\ominus =$  \_\_\_\_\_ kJ mol<sup>-1</sup>。

$$\Delta_r H_m^\ominus = Q_p = Q_V + \Delta \nu RT$$

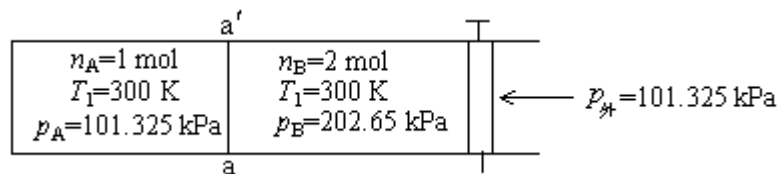
$$\Delta_c H_m^\ominus = 1/2 \Delta_r H_m^\ominus = (-564 - 3 \times 8.314 \times 298/1000) / 2 = -285.7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

16. 2 分 (0581) 氢气可看作理想气体, 设  $\text{H}_2$  为刚性分子, 电子处于基态, 其  $C_{V,m} =$  \_\_\_\_\_,  $C_{p,m} =$  \_\_\_\_\_, 以气体常数  $R$  表示。

[答]  $5/2R$ ,  $7/2R$  (2 分)

17. 2 分 (9101) 有一固定的导热良好的隔板(a a') 将一个带有无摩擦的绝热活塞的绝热气缸分为左右两室, 左室中充入 1 mol 单原子分子理想气体, 右室中充入 2 mol 双原子分子理想气体 (始态如下图所示)。若将绝热活塞上的销钉拔掉, 求达到平衡时体系终态的温度  $T_2$

及过程的  $W, \Delta U, \Delta H, \Delta S$ 。已知外压  $p_{\text{外}} = 101.325 \text{ kPa}$ 。



[答]  $Q=0$ ,  $\Delta U = -W$ , 设右室终态体积为  $V_B'$ 。 (1 分)

$$\Delta U = n_A C_{V,m}(A)(T_2 - T_1) + n_B C_{V,m}(B)(T_2 - T_1) \quad (1) \quad (2 \text{ 分})$$

$$W = p_{\text{外}}(V_B' - V_B) = n_B R(T_2 - T_1 p_{\text{外}}/p_B) \quad (2) \quad (2 \text{ 分})$$

将(1),(2)式代入  $\Delta U = -W$  式中, 解得

$$T_2 = 276.9 \text{ K} \quad (3) \quad (2 \text{ 分})$$

将(3)式代入(1)、(2)两式, 分别求得:  $\Delta U = -1.06 \text{ kJ}$ ,  $W = 1.06 \text{ kJ}$  (2分)

$$\Delta H = n_A C_{p,m}(A)(T_2 - T_1) + n_B C_{p,m}(B)(T_2 - T_1) = -1.63 \text{ kJ} \quad (2 \text{ 分})$$

$$\Delta S_A = n_A C_{V,m}(A) \ln(T_2/T_1) = -2.00 \text{ J K}^{-1} \quad (1 \text{ 分})$$

$$\Delta S_B = n_B C_{p,m}(B) \ln(T_2/T_1) + n_B R \ln(p_B/p_{\text{外}}) = 3.43 \text{ J K}^{-1} \quad (2 \text{ 分})$$

$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = 1.43 \text{ J K}^{-1} \quad (1 \text{ 分})$$

18. 2分 (1125) 在恒熵恒容只做体积功的封闭体系里, 当热力学函数\_\_\_\_到达最\_\_\_\_值时, 体系处于平衡状态。

[答]  $U$  小 (2分)

$$dU = TdS + pdV \quad dU_{SV} < 0$$

19. 2分 (0941) 封闭体系中, 如果某过程的  $\Delta F = 0$ , 应满足的条件是\_\_\_\_\_。

[答] 等温等容, 且  $W_f = 0$  的可逆过程 (2分)

20. 2分 (0382) 对于任何宏观物质, 其焓  $H$  一定\_\_\_\_内能  $U$  (填上 >、<、=), 因为\_\_\_\_\_; 对于等温理想气体反应, 分子数增多的  $\Delta H$  一定\_\_\_\_  $\Delta U$ , 因为\_\_\_\_\_。

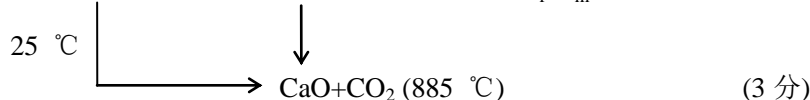
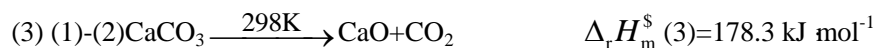
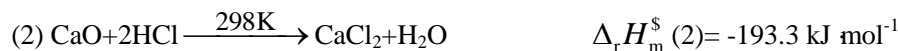
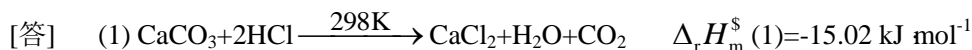
[答] 一定大于 (因为  $H = U + pV$ );

一定大于; 因为  $\Delta H = \Delta U + (\Delta n)RT$ , 而  $\Delta n$  为正。

三、计算题

21. 10分 (0522)  $p^\ominus$  及  $25^\circ\text{C}$  时, 将(a) 1 mol  $\text{CaO}$ , (b) 1 mol  $\text{CaCO}_3$  溶于  $\text{HCl}$  溶液中, 放热分别为: (a) 193.3 kJ, (b) 15.02 kJ。现若将 1 kg  $25^\circ\text{C}$  的  $\text{CaCO}_3$  变为  $885^\circ\text{C}$  的  $\text{CaO}$  和  $\text{CO}_2$ , 需多少热量 ( $885^\circ\text{C}$  是  $p^\ominus$  下  $\text{CaCO}_3$  的分解温度)? 已知各物质的平均比热为(单位:  $\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$ ):

$\text{CaO}$ : 0.895 ;  $\text{CaCO}_3$ : 1.123;  $\text{CO}_2$ : 1.013



$$\Delta_r H_m^\ominus(4)$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(4) = (1000/100) \times 178.3 + 0.56 \times 0.895 \times (885 - 25) + 0.44 \times 1.013 \times (885 - 25)$$

$$= 2597 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (7 \text{ 分})$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(4) = \Delta_r H_m^\ominus(3) + Q$$

$$Q = (n_1 \cdot M_1 \cdot c_1 + n_2 \cdot M_2 \cdot c_2) \cdot (T_2 - T_1) = 10 \cdot 56 \cdot 0.895 \times (885 - 25) + 10 \cdot 44 \times 1.013 \times (885 - 25) \text{ J}$$

$$= (0.56 \times 0.895 + 0.44 \times 1.013) \times (885 - 25) = 814.35 \text{ kJ}$$

$$M(\text{CaCO}_3) = 40 + 12 + 16 \cdot 3 = 100$$

$$M(\text{CaO}) = 56$$

$$M(\text{CO}_2) = 44$$

22. 10分 (0823) 1mol 理想气体在  $273.15 \text{ K}$  等温地从  $10p^\ominus$  膨胀到  $p^\ominus$ , 如果膨胀是可逆的, 试计算此过程的  $Q$ ,  $W$  以及气体的  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$ ,  $\Delta F$ 。

[答]  $W = nRT \ln(p_1/p_2) = -5.230 \text{ kJ}$  (1分)

因为  $\Delta T = 0$ , 所以  $\Delta U = 0$ ,  $Q_R = -W = 5.230 \text{ kJ}$  (3分)

$$\Delta S = Q_R/T = 19.14 \text{ J K}^{-1} \quad (1 \text{ 分})$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + nRT = 0 \quad (1 \text{ 分})$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = -5.230 \text{ kJ} \quad (2 \text{ 分})$$

$$\Delta F = \Delta U - T \Delta S = -5.230 \text{ kJ} \quad (2 \text{ 分})$$

25. 5 分 (0828) 把 2 mol 水由 300 K,  $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$  变为 310 K,  $40.530 \times 10^5 \text{ Pa}$ , 计算其熵变  $\Delta S$ 。已知: 水的  $C_{p,m} = 75.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ;  $V_m = 1.8 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ , 膨胀系数  $\alpha = 3.04 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  (忽略它们随温度的微小变化)。

$$\begin{aligned} [\text{答}] \quad dS &= (\partial S / \partial T)_p dT + (\partial S / \partial p)_T dp \\ &= (C_p/T) dT - \alpha V dp \end{aligned} \quad (2 \text{ 分})$$

$$dH = T dS + V dp \quad (\partial S / \partial T)_p = (\partial H / \partial T)_p / T = C_p/T$$

$$dG = -S dT - V dp \quad (\partial S / \partial p)_T = (\partial V / \partial T)_p = -\alpha V$$

$$\alpha = -(\partial V / \partial T)_p / V$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT/T - \int_{p_1}^{p_2} \alpha V dp = 4.897 \text{ J K}^{-1} \quad (3 \text{ 分})$$

$$= n C_{p,m} \ln(T_2/T_1) - \alpha V (P_2 - P_1)$$

$$= 2 * (75.3 * \ln(310/300) - 3.04 \times 10^{-4} * (1.8 \times 10^{-6}) * (40.530 - 1.013) \times 10^5) = 4.934$$

$$PV = 101.3 \text{ E}3 \text{ pa} * 22.4 \text{ E}-3 \text{ m}^3 = 2240 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 = 1RT = 8.314 * 273.15 = 2271 \text{ J}$$

$$1 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 = 2271/2269.12 = 1.00083 \text{ J}$$

四、问答题 (共 2 题 20 分)

27. 10 分 (1077) 若  $S$  选  $T, V$  为变数:  $S = S(T, V)$ , 由绝热可逆过程  $\Delta S = 0$  的结论, 导出理想气体绝热可逆过程方程式  $TV^{\gamma-1} = \text{常数}$ 。(设  $C_V$  为常数)

$$\begin{aligned} [\text{答}] \quad dS &= (\partial S / \partial T)_V dT + (\partial S / \partial V)_T dV \\ &= (C_V/T) dT + (nR/V) dV \end{aligned} \quad (5 \text{ 分})$$

$$[\text{理想气体 } (\partial S / \partial V)_T = nR/V]$$

$$\Delta S = C_V \ln(T_2/T_1) + nR \ln(V_2/V_1) = 0$$

$$T_2/T_1 = (V_1/V_2)^{\gamma-1} \quad \text{即} \quad TV^{\gamma-1} = \text{常数} \quad (5 \text{ 分})$$

28. 10 分 (0226) 1 mol 双原子分子理想气体, 沿热容  $C=R$  (气体常数) 途径可逆加热, 请推导此过程的过程方程式。

$$[\text{答}] \quad C = \delta Q/dT, \quad \delta W = (nRT/V) dV \quad (2 \text{ 分})$$

$$dU = \delta Q - \delta W, \quad C_V dT = C dT - p dV \quad (2 \text{ 分})$$

$$[R - C_{V,m}] \ln T + \text{常数} = R \ln V$$

$$T^{3/2} \cdot V = \text{常数} \quad \text{或} \quad T^{5/2} p^{-1} = \text{常数} \quad (4 \text{ 分})$$

$$p^{3/2} V^{5/2} = \text{常数}, \quad p^3 V^5 = \text{常数} \quad (2 \text{ 分})$$