

### 一、选择题

1. 2 分 (0845) 室温下,  $10p^3$  的理想气体绝热节流膨胀至  $5p^3$  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  $W = -p_1V_1 + p_2V_2 = nRT_2 - nRT_1 = 0$

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

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

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°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 kPa 下, 385 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  $0.987p^3$  下由 400 K,  $2p^3$  等温膨胀至  $0.987p^3$ , 物体对环境作功 \_\_\_\_\_ 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  $\Delta U_m = \text{_____ J}$ 。

[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  $Q_V = -564$

$\text{kJ mol}^{-1}$ , 则  $\text{H}_2(\text{g})$  在 298 K 时标准摩尔燃烧焓  $\Delta_c H_m^\ddagger = \text{_____ kJ mol}^{-1}$ 。

$$\Delta_r H_m^\ddagger = Q_p = Q_V + \Delta_v RT$$

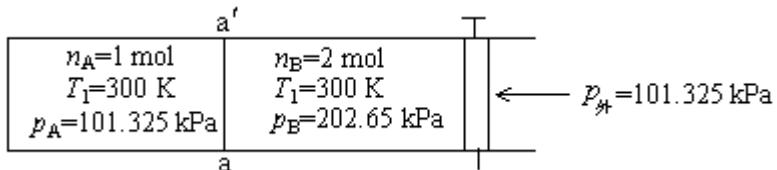
$$\Delta_c H_m^\ddagger = 1/2 \Delta_r H_m^\ddagger = (-564 - 3 \times 8.314 \times 298/1000)/2 = -285.7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

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  $C_{V,m} = \text{_____}$ ,  $C_{p,m} = \text{_____}$ , 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]  $Q=0, \Delta U=-W, \text{ 设右室终态体积为 } V'_B.$  (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\_\_\_\_\_。

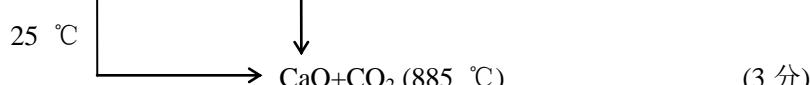
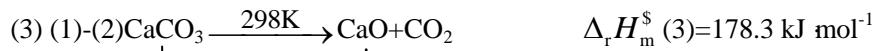
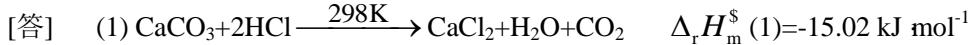
[答] 一定大于(因为 $H=U+pV$ );

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)  $p^3$ 及25°C时,将(a)1 mol CaO,(b)1 mol CaCO<sub>3</sub>溶于HCl溶液中,放热分别为:(a)193.3 kJ,(b)15.02 kJ。现若将1 kg 25°C的CaCO<sub>3</sub>变为885°C的CaO和CO<sub>2</sub>,需多少热量(885°C是 $p^3$ 下CaCO<sub>3</sub>的分解温度)?已知各物质的平均比热为(单位: $\text{J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ):

CaO: 0.895 ; CaCO<sub>3</sub>: 1.123; CO<sub>2</sub>: 1.013



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

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

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

$$Q = (n1 * M1 * c1 + n2 * M2 * c2) * (T2 - T1) = 10 * 56 * 0.895 \times (885 - 25) + 10 * 44 \times 1.013 \times (885 - 25) \text{ J} \\ = (0.56 \times 0.895 + 0.44 \times 1.013) \times (885 - 25) = 814.35 \text{ kJ}$$

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

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

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

22. 10分 (0823) 1mol 理想气体在273.15 K等温地从 $10p^3$ 膨胀到 $p^3$ ,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]  $W = nRT \ln(p_1/p_2) = -5.230 \text{ kJ} \quad (1 \text{ 分})$

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

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

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

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

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

25. 5 分 (0828) 把 2 mol 水由 300 K,  $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$  变为 310K,  $40.530 \times 10^5 \text{ Pa}$ , 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)。

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

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

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

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

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

$$= nC_{pm} * \ln(T_2/T_1) - \alpha V(P_2 - P_1)$$

$$= 2 * (75.3 * \ln(310/300) - 3.04E-4 * (1.8E-6) * (40-1) * 1.013E5 * 1.00083) = 4.934$$

$$PV = 101.3E3 \text{ pa} * 22.4E-3 \text{ m}^3 = 2240 \text{ Pa.m}^3 = 1RT = 8.314 * 273.15 = 2271 \text{ J}$$

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

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)

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

[ 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。

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

$$dU = \delta Q - \delta W, C_V dT = CdT - pdV \quad (2 \text{ 分})$$

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

$$T^{3/2} \text{ 或 } V = \text{常数} \quad (4 \text{ 分})$$

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