

WULI HUAXUE FENZHANG LIANXITI

物理化学分章练习题

考研
参考书

张德生 郭 畅 编著



安徽大学出版社

物理化学分章练习题

张德生 郭 畅 编著

安徽大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

物理化学分章练习题 / 张德生, 郭畅编著. - 合肥:
安徽大学出版社, 2002. 7
ISBN 7-81052-544-1

I. 物... II. ①张... ②郭... III. 物理化学-高等
学校-习题 IV. 064-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 024143 号

物理化学分章练习题

张德生 郭 畅 编著

出版发行 安徽大学出版社
(合肥市肥西路 3 号 邮编 230039)
联系电话 编辑室 0551-5108241
发行部 0551-5107784
E-mail: ahdxcps@mail.hf.ah.cn
责任编辑 钟 蕾
封面设计 张 桦

印 刷 合肥远东印务有限责任公司
开 本 787×1092 1/16
印 张 9.75
字 数 237 千
版 次 2002 年 7 月第 1 版
印 次 2002 年 7 月第 1 次印刷

ISBN 7-81052-544-1/O·30

定价 14.80 元

如有影响阅读的印装质量问题,请与出版社发行部联系调换

前 言

物理化学是物理学和化学最早相互渗透的一门边缘学科,是化学、化工、材料、生物、医学等学科的理论基础,被称为“化学的灵魂”。物理化学课程是化学化工专业的一门重要骨干课程,是众多专业招收研究生必考的课程,又是一门相对难学的课程。为了帮助学生尽快理解其中的基本概念、基本定律,熟练掌握基本公式、基本方程,解除学习中的困惑,同时为报考研究生的学生提供一本参考资料,我们编写了这本《物理化学分章练习题》。

本书之所以称为分章练习题,是在教学中作为习题课教材使用。十多届学生的使用表明本书对于帮助学生正确理解概念,澄清模糊认识,提高解题能力大有好处;能够培养学生创造性思维能力,提高学生素质。书中练习题经过多次使用、修改,符合教学规律和学生的实际情况;内容参照国内各类物理化学教材,分为十三章,每章有各种题型的练习题,每个习题都配有答案,可以作为综合、师范、化工、农医类院校学生的学习参考书,也可以作为物理化学课程习题课教材。

限于编者水平,书中难免存在缺点和不足之处,衷心希望读者批评指正。

张德生
2002年6月



习 题

第一章 热力学第一定律	1
判断题	1
单选题	2
多选题	5
计算及证明题	6
第二章 热力学第二定律	8
判断与问答题	8
单选题	9
多选题	13
计算及证明题	14
第三章 溶液	17
判断题	17
单选题	17
多选题	20
计算及证明题	22
第四章 化学平衡	24
判断与问答题	24
单选题	26
多选题	29
计算及证明题	31
第五章 相平衡	33
判断题	33
单选题	33
多选题	38
计算及证明题	40
第六章 统计热力学初步	43
判断题	43
单选题	43
多选题	47
计算及证明题	49
第七章 化学动力学(1)	51
判断题	51
单选题	52
多选题	56
计算及证明题	58

第八章 化学动力学(2).....	60
判断题	60
单选题	60
多选题	63
计算及证明题	64
第九章 电解质溶液	66
判断题	66
单选题	67
多选题	70
计算及证明题	71
第十章 可逆电池	73
判断题	73
单选题	73
多选题	78
计算及证明题	79
第十一章 电极极化	82
判断题	82
单选题	82
多选题	86
计算及证明题	87
第十二章 表面现象	89
判断题	89
单选题	89
多选题	93
计算及证明题	94
第十三章 胶体与大分子溶液	95
判断题	95
单选题	95
多选题	99
计算及证明题.....	101

参考答案

第一章 热力学第一定律习题答案.....	102
第二章 热力学第二定律习题答案.....	107
第三章 溶液习题答案.....	114
第四章 化学平衡习题答案.....	117
第五章 相平衡习题答案.....	121
第六章 统计热力学初步习题答案.....	125

第七章 化学动力学(1)习题答案	128
第八章 化学动力学(2)习题答案	131
第九章 电解质溶液习题答案	133
第十章 可逆电池习题答案	136
第十一章 电极极化习题答案	141
第十二章 表面现象习题答案	143
第十三章 胶体与大分子溶液习题答案	144
参考文献	146

第一章

热力学第一定律

一、判断题

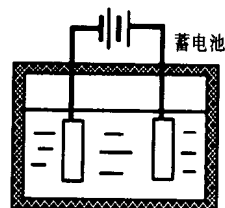
1. 道尔顿分压定律对理想气体和实际混合气体来说关系式 $P_B = n_B(RT/V)$ 都成立。 ()
2. 在两个封闭的容器中, 装有同一种理想气体, 若压力、体积相同, 那么温度也相同。 ()
3. 物质的温度越高, 则热量越多; 天气预报所说的“今天很热”, 其热的概念与热力学相同。 ()
4. 恒压过程也就是恒外压过程, 恒外压过程也就是压恒过程。 ()
5. 实际气体在恒温膨胀时所做的功等于所吸收的热。 ()
6. 凡是温度升高的过程体系一定吸热; 而恒温过程体系不吸热也不放热。 ()
7. 当系统的状态一定时, 所有的状态函数都有一定的数值。当系统的状态发生变化时, 所有的状态函数的数值也随之发生变化。 ()
8. 体积是广度性质的状态函数。在有过剩 NaCl(s) 存在的饱和水溶液中, 当温度、压力一定时, 系统的体积与系统中水和 NaCl 的总量成正比。 ()
9. 在 101.325kPa 、 100°C 下有 1mol 的水和水蒸气共存的系统, 该系统的状态完全确定。 ()
10. 一定量的理想气体, 当热力学能与温度确定之后, 则所有的状态函数也完全确定。 ()
11. 系统温度升高则一定从环境吸热, 系统温度不变就不与环境换热。 ()
12. 从同一始态经不同的过程到达同一终态, 则 Q 和 W 的值一般不同, $Q + W$ 的值一般也不相同。 ()
13. 因 $Q_p = \Delta H$, $Q_v = \Delta U$, 所以 Q_p 与 Q_v 都是状态函数。 ()
14. 封闭系统在压力恒定的过程中吸收的热等于该系统的焓。 ()
15. 对于一定量的理想气体, 当温度一定时热力学能与焓的值一定, 其差值也一定。 ()
16. 在 101.325kPa 下, 1mol 100°C 的水恒温蒸发为 100°C 的水蒸气。若水蒸气视为理想气体, 由于过程等温, 所以该过程 $\Delta U = 0$ 。 ()
17. 1mol , 80.1°C 、 101.325kPa 的液态苯向真空蒸发为 80.1°C 、 101.325kPa 的气态苯。已知该过程的焓变为 30.87kJ , 则此过程的 $Q = 30.87\text{kJ}$ 。 ()
18. 1mol 水在 101.325kPa 下由 25°C 升温至 120°C , 其 $\Delta H = \sum C_{p,m}dT$ 。 ()
19. 因焓是温度、压力的函数, 即 $H = f(T, p)$, 所以在恒温、恒压下发生相变时, 由于 $dT = 0$, $dp = 0$, 故 $\Delta H = 0$ 。 ()

20. 因 $Q_p = \Delta H$, $Q_v = \Delta U$, 所以 $Q_p - Q_v = \Delta H - \Delta U = \Delta(pV) = -W$ 。 ()
21. 卡诺循环是可逆循环, 当系统经一个卡诺循环后, 不仅系统复原了, 环境也会复原。 ()
22. 若一个系统经历了一个无限小的过程, 此过程是可逆过程。 ()
23. 若一个过程中每一步都无限接近平衡态, 此过程一定是可逆过程。 ()
24. 若一个过程是可逆过程, 则该过程中的每一步都是可逆的。 ()
25. 1mol 理想气体经绝热不可逆过程由 p_1, V_1 变为 p_2, V_2 , 则系统所做的功为

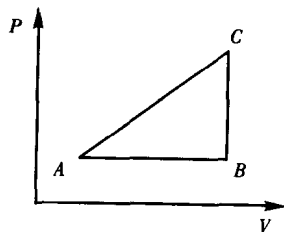
$$W = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\gamma - 1}, \gamma = \frac{C_p}{C_v}。$$
 ()
26. 气体经绝热自由膨胀后, 因 $Q = 0, W = 0$, 所以 $\Delta U = 0$, 气体温度不变。 ()
27. $(\partial U / \partial V)_T = 0$ 的气体一定是理想气体。 ()
28. 因理想气体的热力学能与体积压力无关, 所以 $(\partial U / \partial p)_v = 0, (\partial U / \partial V)_p = 0$ 。 ()
29. 若规定温度 T 时, 处于标准态的稳定态单质的标准摩尔生成焓为零, 那么该温度下稳定态单质的热力学能的规定值也为零。 ()
30. 已知 CO_2 在 298.15K 时的和 $\Delta_f H_m^\ominus$ 和 0°C 到 1000°C 的热容 $C_{p,m}$, 则 CO_2 在 1000K 时的标准摩尔生成焓为 $\Delta_f H_m^\ominus(1000\text{K}) = \Delta_f H_m^\ominus(298.15\text{K}) + \int C_{p,m} dT$ 。 ()
31. 一定量的理想气体由 0°C 、 200kPa 的始态反抗恒定外压 ($p_{\text{环}} = 100\text{kPa}$) 绝热膨胀达平衡, 则终态温度不变。 ()
32. 当系统向环境传热 ($Q < 0$) 时, 系统的热力学能一定减少。 ()
33. 在等压下, 机械搅拌绝热容器中的液体, 使其温度上升, 则 $\Delta H = Q_p = 0$ 。 ()
34. 对于同一始态出发的理想气体的绝热变化过程, $W_R = \Delta U = nC_{V,m}\Delta T, W_{lr} = \Delta U = nC_{V,m}\Delta T$, 所以 $W_R = W_{lr}$ 。 ()

二、单选题

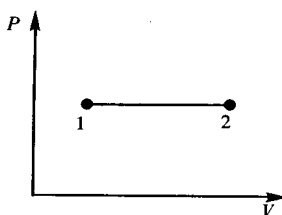
1. 如图, 将 CuSO_4 水溶液置于绝热箱中, 插入两个铜电极, 以蓄电池为电源进行电解, 可以看做封闭体系的是: ()
- (A) 绝热箱中所有物质 (B) 两个铜电极
(C) 蓄电池和铜电极 (D) CuSO_4 水溶液
2. 体系的下列各组物理量中都是状态函数的是: ()
- (A) T, p, V, Q (B) $m, V_m, C_p, \Delta V$
(C) T, p, V, n (D) T, p, U, W
3. x 为状态函数, 下列表述中不正确的是: ()
- (A) dx 为全微分 (B) 当状态确定, x 的值确定
(C) $\Delta x = \int dx$ 的积分与路径无关, 只与始终态有关
(D) 当体系状态变化时, x 值一定变化
4. 对于内能是体系状态的单值函数概念, 错误理解是: ()
- (A) 体系处于一定的状态, 具有一定的内能
(B) 对应于某一状态, 内能只能有一个数值, 不能有两个以上的数值



- (C)状态发生变化,内能也一定跟着变化
(D)对应于一个内能值,可以有多个状态
5. 理想气体在真空中膨胀,当一部分气体进入真空容器后,余下的气体继续膨胀所做的体积功:()
(A) $W > 0$ (B) $W = 0$ (C) $W < 0$ (D) 无法计算
6. 在一个绝热钢瓶中,发生一个放热的分子数增加的化学反应,那么:()
(A) $Q > 0, W > 0, \Delta U > 0$ (B) $Q = 0, W = 0, \Delta U < 0$
(C) $Q = 0, W = 0, \Delta U = 0$ (D) $Q < 0, W > 0, \Delta U < 0$
7. 对于封闭体系来说,当过程的始态与终态确定后,下列各项中哪一个无确定值:
()
(A) Q (B) $Q + W$ (C) W (当 $Q = 0$ 时) (D) Q (当 $W = 0$ 时)
8. 下述说法中,哪一种不正确:()
(A) 焓是体系能与环境进行交换的能量
(B) 焓是人为定义的一种具有能量量纲的热力学量
(C) 焓是体系状态函数
(D) 焓只有在某些特定条件下,才与体系吸热相等
9. 在等压下,进行一个反应 $A + B \rightarrow C$,若 $\Delta_r H_m > 0$,则该反应一定是:()
(A) 吸热反应 (B) 放热反应 (C) 温度升高 (D) 无法确定
10. 一定量的单原子理想气体,从 A 态变化到 B 态,变化过程不知道,但若 A 态与 B 态两点的压强、体积和温度都已确定,则可以求出:()
(A) 气体膨胀所做的功 (B) 气体内能的变化
(C) 气体分子的质量 (D) 热容的大小
11. 某高压容器中盛有的气体可能是 O_2, Ar, CO_2, NH_3 中的一种,在 298K 时由 $5dm^3$ 绝热可逆膨胀到 $6dm^3$,温度降低 21K,则容器中的气体是:()
(A) O_2 (B) CO_2 (C) NH_3 (D) Ar
12. 下述说法中,哪一种正确:()
(A) 热容 C 不是状态函数 (B) 热容 C 与途径无关
(C) 恒压热容 C_p 不是状态函数 (D) 恒容热容 C_v 不是状态函数
13. 热力学第一定律仅适用于什么途径:()
(A) 同一过程的任何途径 (B) 同一过程的可逆途径
(C) 同一过程的不可逆途径 (D) 不同过程的任何途径
14. 如右图所示, $Q_{A \rightarrow B \rightarrow C} = a(J)$ 、 $W_{A \rightarrow B \rightarrow C} = b(J)$ 、 $Q_{C \rightarrow A} = c(J)$,那么 $W_{A \rightarrow C}$ 等于多少:()
(A) $a - b + c$ (B) $-(a + b + c)$
(C) $a + b - c$ (D) $a + b + c$



15. 如右图所示,理想气体由状态 1 变化到状态 2,则该过程的:()



- (A) $T_2 < T_1, W < 0, Q < 0$ (B) $T_2 > T_1, W < 0, Q > 0$
(C) $T_2 < T_1, W > 0, Q < 0$ (D) $T_2 > T_1, W > 0, Q > 0$

16. 非理想气体的节流膨胀过程中,下列哪一种描述是正确的:()

- (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) $Q < 0, \Delta H = 0, \Delta p < 0$

17. 一种实际气体,其状态为 $pV_m = RT + \alpha p (\alpha < 0)$,该气体经节流膨胀后:()

- (A) 温度升高 (B) 温度下降
(C) 温度不变 (D) 不能确定温度如何变化

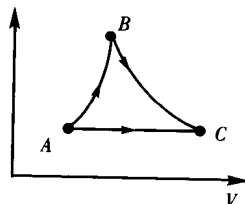
18. 1mol H_2 (为理想气体)由始态 298K、 $p^\ominus$ 被绝热可逆地压缩到 $5dm^3$,那么终态温度 T_2 与内能变化 ΔU 分别是:()

- (A) 562K, 0kJ (B) 275K, -5.49kJ
(C) 275K, 5.49kJ (D) 562K, 5.49kJ

19. n mol 理想气体由同一始态出发,分别经(1)等温可逆;(2)绝热可逆,两个过程压缩到达相同压力的终态,以 H_1 和 H_2 分别表示(1)和(2)过程终态的焓值,则:()

- (A) $H_1 > H_2$ (B) $H_1 < H_2$
(C) $H_1 = H_2$ (D) 上述三者都对

20. 如右图所示, $A \rightarrow B$ 和 $A \rightarrow C$ 均为理想气体变化过程,若 B, C 在同一条绝热线上,那么 ΔU_{AB} 与 ΔU_{AC} 的关系是:()

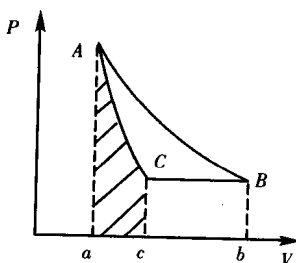


- (A) $\Delta U_{AB} > \Delta U_{AC}$ (B) $\Delta U_{AB} < \Delta U_{AC}$
(C) $\Delta U_{AB} = \Delta U_{AC}$ (D) 无法比较

21. 理想气体从同一始态(p_1, V_1, T_1)出发,分别经恒温可逆压缩(T)、绝热可逆压缩(i)到终态,体积为 V_2 。则环境对体系所做功的绝对值比较:()

- (A) $W_T > W_i$ (B) $W_T < W_i$
(C) $W_T = W_i$ (D) 无确定关系

22. 一定量的理想气体,经如右图所示的循环过程, $A \rightarrow B$ 为等温过程, $B \rightarrow C$ 等压过程, $C \rightarrow A$ 为绝热过程,那么曲边梯形 $ACca$ 的面积表示的功等于:()



- (A) $B \rightarrow C$ 的内能变化 (B) $A \rightarrow B$ 的内能变化
(C) $C \rightarrow A$ 的内能变化 (D) $C \rightarrow B$ 的内能变化

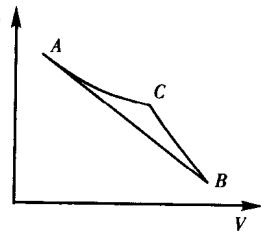
23. 范德华气体绝热向真空膨胀后,气体的温度将:()

- (A) 不变 (B) 升高
(C) 降低 (D) 不能确定

24. 某气体的状态方程服从 $p(V_m - b) = RT$,其中 b 为常数,则 $(\partial U / \partial V_m)_T$ 为:()

- (A) 大于零 (B) 小于零 (C) 等于零 (D) 不能确定

25. 反应 $\text{C(石墨)} + 1/2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}(\text{g})$, $\Delta H(298\text{K}) < 0$, 若将此反应放于一个恒容绝热容器中进行, 则体系: ()
- (A) $\Delta T < 0, \Delta U < 0, \Delta H < 0$ (B) $\Delta T > 0, \Delta U = 0, \Delta H > 0$
 (C) $\Delta T > 0, \Delta U > 0, \Delta H > 0$ (D) $\Delta T > 0, \Delta U = 0, \Delta H = 0$
26. 已知反应 $\text{B} \rightarrow \text{A}$, $\text{B} \rightarrow \text{C}$ 的等压反应热分别为 ΔH_1 与 ΔH_2 , 那么 $\text{A} \rightarrow \text{C}$ 的 ΔH_3 与它们的关系是: ()
- (A) $\Delta H_3 = \Delta H_1 + \Delta H_2$ (B) $\Delta H_3 = \Delta H_1 - \Delta H_2$
 (C) $\Delta H_3 = \Delta H_2 - \Delta H_1$ (D) $\Delta H_3 = 2\Delta H_1 - \Delta H_2$
27. 反应 $\text{C(金刚石)} + 1/2\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g})$ 的热效应为 $\Delta_r H_m^\circ$, 问此 $\Delta_r H_m^\circ$ 值为: ()
- (A) $\text{CO}(\text{g})$ 的生成热 (B) C(金刚石) 的燃烧热
 (C) 碳的燃烧热 (D) 全不是
28. 下列各式中, 不能称为基尔霍夫定律公式的是: ()
- (A) $\left(\frac{\partial \Delta_r H_m}{\partial T}\right)_p = \Delta_r C_p$ (B) $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p$
 (C) $\Delta_r U_m(T_2) = \Delta_r U_m(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_v dT$
 (D) $\Delta_r H_m(T_2) = \Delta_r H_m(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p dT$
29. 计算反应热效应时, 为了简化运算, 常假定反应热效应与温度无关, 其实质是: ()
- (A) 状态函数值与历史无关 (B) 物质的热容与状态无关
 (C) 物质的热容与温度无关 (D) 反应前后体系的热容不变
30. 如右图某循环过程: $\text{A} \rightarrow \text{B}$ 是绝热不可逆过程; $\text{B} \rightarrow \text{C}$ 是绝热可逆过程; $\text{C} \rightarrow \text{A}$ 是恒温可逆过程。在 $\text{C} \rightarrow \text{A}$ 过程中体系与环境交换的热 $Q_{\text{C} \rightarrow \text{A}}$: ()
- (A) $Q_{\text{C} \rightarrow \text{A}} > 0$ (B) $Q_{\text{C} \rightarrow \text{A}} < 0$
 (C) $Q_{\text{C} \rightarrow \text{A}} = 0$ (D) 不能确定



三、多选题

1. $\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$ 公式适用条件是: ()
- (A) 所有等压过程 (B) 组成不变的等压过程
 (C) 无非体积功的封闭体系等压简单状态变化过程
 (D) 理想气体简单状态变化过程 (E) 组成变化等压过程
2. 对于一定量的理想气体, 下列过程中哪些不可能发生: ()
- (A) 恒压下, 绝热膨胀 (B) 恒温下, 绝热膨胀 (C) 对外做功, 同时放热
 (D) 恒容下, 绝热升高温度 (E) 吸热, 温度不变化
3. 下列哪些物质的键焓与键离解能的数值是一样的: ()
- (A) C_2H_6 中的 $\text{C}-\text{H}$ 键 (B) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 中的 $\text{O}-\text{H}$ 键
 (C) N_2 中的 $\text{N}\equiv\text{N}$ 键 (D) 重氢 D_2 中的 $\text{D}-\text{D}$ 键
 (E) PCl_3 中的 $\text{P}-\text{Cl}$ 键

4. 100°C 、 $p^{\ominus}$ 下一定量的水,经三种途径:(1)外压为 $p^{\ominus}$, (2)外压为 $0.5p^{\ominus}$, (3)外压为零,变为终态都是 100°C 、 $p^{\ominus}$ 下的水蒸气,这三种途径的:()
 (A)功相同 (B)热相同 (C)内能变化相同
 (D)热与功都相同 (E)焓改变相同
5. 对于在 $p^{\ominus}$ 、 298.15K 下的化学反应: $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) = 2\text{NH}_3(\text{g})$ 的热效应 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ 的说法,下列哪些是错误的:()
 (A) 1mol N_2 与 3mol H_2 完全反应生成 2mol NH_3 的等压反应热
 (B) 是 $\text{NH}_3(\text{g})$ 的标准生成热
 (C) 以 1mol N_2 与 3mol H_2 为始态,以 2mol NH_3 为终态的状态变化过程的 Q
 (D) 是反应进度 $\Delta\xi = 1\text{mol}$ 时的反应热效应
 (E) 是该反应在上述条件下达到化学平衡时放出的热
6. 计算功的公式 $W = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\gamma - 1}$ 适用于下列哪些过程:()
 (A) 各种气体的绝热过程 (B) 理想气体的可逆绝热过程
 (C) 理想气体不可逆绝热过程 (D) 理想气体膨胀过程
 (E) 真实气体的节流膨胀过程
7. 298K 、 $p^{\ominus}$ 下,反应 $\text{Zn}(\text{s}) + \text{CuSO}_4(\text{aq}) = \text{ZnSO}_4(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s})$ (1) 在烧杯中进行, (2) 安排在电池中进行,对外做电功。以下关系中正确的是:()
 (A) $|W_1| > |W_2|$ (B) $|W_1| < |W_2|$ (C) $|W_1| = |W_2|$
 (D) $Q_1 > Q_2$ (E) $Q_1 < Q_2$
8. 始态完全相同的一个理想气体和另一范德华气体体系,分别进行绝热恒外压膨胀(设两者外压不等),当膨胀了相同体积后,下列哪些判断正确:()
 (A) 范德华气体比理想气体做功大(绝对值)
 (B) 范德华气体内能的降低值比理想气体多
 (C) 范德华气体的终态温度比理想气体低
 (D) 范德华气体与理想气体焓变量相等
 (E) 范德华气体比理想气体做功小(绝对值)
9. 某理想气体,在只有体积功条件下,分别经等压、等容和绝热三个过程,都使体系的内能由 U_1 升高到 U_2 ,下列结论正确的是:()
 (A) 各过程吸收的热量相等 (B) $Q_p > Q_v > Q_A$
 (C) 各个过程温度升高数值相同 (D) $(\Delta T)_p > (\Delta T)_v > (\Delta T)_A$
 (E) 各个过程做的功相等
10. $\text{H}_2\text{O}(\text{液}, 100^{\circ}\text{C}, 101.325\text{kPa}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{气}, 100^{\circ}\text{C}, 101.325\text{kPa})$, 由上述的始态到终态。设 $\text{H}_2\text{O}(\text{气})$ 为理想气体,对于体系吸收的热 Q 判断,正确的是:()
 (A) 不可能大于 ΔH (B) 一定等于 ΔH (C) 一定小于 ΔH
 (D) 一定等于 ΔU (E) 不可能小于 ΔU

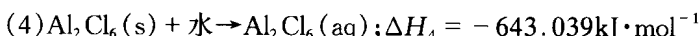
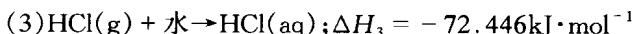
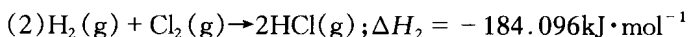
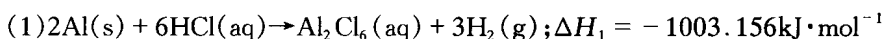
四、计算及证明题

1. 证明:(1) $C_v = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_U$; (2) $\left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_v = C_v \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v$ 。

2. 101.325kPa 的 1mol 单原子理想气体, 连续经历以下几步由始态至终态: (a) 恒容下从 25℃ 加热到 100℃; (b) 向真空绝热膨胀至体积增大一倍; (c) 恒压下冷却到 25℃。

(1) 用 $p \sim V$ 图画出始态至终态过程图; (2) 求始态至终态的 Q 、 W 、 ΔU 和 ΔH 。

3. 试由下列一些反应的热效应数据, 计算固态 Al_2Cl_6 的标准摩尔生成热:



4. 1mol 单原子理想气体从 0℃、 $2p^\ominus$ 始态, 经由方程 $pV^2 = \text{const}$ 规定的途径到达终态压力为 $15p^\ominus$, 计算沿此途径的平均热容。

5. 298.15K, 1mol 的 CO_2 (实际气体) 由始态 $p_1 = 3p^\ominus$, $V_1 = 7.9\text{dm}^3$ 等温变化到终态 $p_2 = p^\ominus$, $V_2 = 24\text{dm}^3$, 求此过程的 ΔU 与 ΔH 。已知 $C_{p,m}(\text{CO}_2) = 36.6\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 焦耳-汤姆逊系数 $\mu_{J-T} = 1.14 + 8.65 \times 10^{-3}(p/p^\ominus)$ 。

6. 在空气中有一真空绝热箱, 体积为 V_0 , 今在箱上刺一个小孔, 空气流入箱内, 设空气为理想气体 ($C_{p,m} = 3.5R$)。

(1) 已知空气温度是 298K, 箱内气体温度是多少?

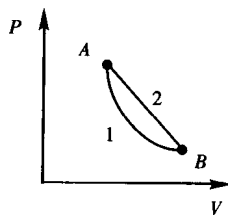
(2) 若 $V_0 = 10\text{dm}^3$, 求该过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 各为多少?

7. 1mol 单原子理想气体经过下列过程:

(1) 从 $A(p_1, V_1, T_1)$ 绝热可逆膨胀到 $B(p_2, V_2, T_2)$;

(2) 经由右图中指出的直线途径回到始态。

设 $p_1 = 2p^\ominus$ 、 $T_1 = 273\text{K}$ 、 $V_2 = 2V_1$, 计算每一过程以及循环过程的 ΔU 、 ΔH 、 Q 、 W 。



8. 1mol 单原子分子理想气体由始态 $A(2p^\ominus, 298\text{K})$, 沿着 $p/p^\ominus = 0.1(V_m/\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}) + b$ 的可逆途径膨胀到原体积 2 倍, 计算终态的压力以及此过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 。

9. 以 1mol 理想气体 (N_2) 为介质形成以下循环: $A \rightarrow B$ 等温可逆过程; $B \rightarrow C$ 等容过程; $C \rightarrow A$ 绝热可逆过程。已知 $T_A = 1000\text{K}$, $V_A = 1\text{dm}^3$, $V_B = 20\text{dm}^3$ 。

(1) 画出此循环的 $p \sim V$ 图; (2) 求 A, B, C 各状态的 T 、 p 、 V ;

(3) 求出各个过程的 ΔU 、 ΔH 、 Q 、 W ;

(4) 求此循环的热机效率 η , 并求出在相同高低温热源条件下此 η 与卡诺循环 η_c 的比值 η/η_c 。

第二章

热力学第二定律

一、判断与问答题

1. 自然界发生的过程一定是不可逆过程。 ()
2. 不可逆过程一定是自发过程。 ()
3. 熵增加的过程一定是自发过程。 ()
4. 绝热可逆过程的 $\Delta S = 0$, 绝热不可逆膨胀过程的 $\Delta S > 0$, 绝热不可逆压缩过程的 $\Delta S < 0$ 。 ()
5. 为了计算绝热不可逆过程的熵变, 可以在始末态之间设计一条绝热可逆途径来计算。 ()
6. 由于系统经循环过程后回到始态, $\Delta S = 0$, 所以一定是一个可逆循环过程。 ()
7. 平衡态熵最大。 ()
8. 在任意一可逆过程中 $\Delta S = 0$, 不可逆过程中 $\Delta S > 0$ 。 ()
9. 理想气体经等温膨胀后, 由于 $\Delta U = 0$, 所以吸的热全部转化为功, 这与热力学第二定律矛盾。 ()
10. 自发过程的熵变 $\Delta S > 0$ 。 ()
11. 相变过程的熵变可由 $\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$ 计算。 ()
12. 当系统向环境传热时 ($Q < 0$), 系统的熵一定减少。 ()
13. 一切物质蒸发时, 摩尔熵都增大。 ()
14. 冰在 0°C , p° 下转变为液态水, 其熵变 $\Delta S = \frac{H}{T} > 0$, 所以该过程为自发过程。 ()
15. 自发过程的方向就是系统混乱度增加的方向。 ()
16. 吉布斯函数减小的过程一定是自发过程。 ()
17. 在等温、等压下, 吉布斯函数变化大于零的化学变化都不能进行。 ()
18. 系统由 V_1 膨胀到 V_2 , 其中经过可逆途径时做的功最多。 ()
19. 冷水结冰的过程是在恒温、恒压、不做其他功的条件下进行的, 由基本方程可得 $\Delta G = 0$ 。 ()
20. 理想气体等温自由膨胀时, 对环境没有做功, 所以 $-pdV = 0$, 此过程温度不变, $\Delta U = 0$, 代入热力学基本方程 $dU = TdS - pdV$, 因而可得 $dS = 0$, 为恒熵过程。 ()
21. (1) 某体系处于不同的状态, 可以具有相同的熵值。 ()
 (2) 体系状态变化了, 所有的状态函数都要变化。 ()
 (3) 绝热可逆线与绝热不可逆线可以有两个交点。 ()
 (4) 自然界可否存在温度降低, 熵值增加的过程? 举一例。

(5) 1mol 理想气体进行绝热自由膨胀, 体积由 V_1 变到 V_2 , 可以用公式: $\Delta S = R \ln(\frac{V_2}{V_1})$ 计算该过程的熵变。

二、单选题

- $\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$ 适合于下列过程中的哪一个? ()
(A) 恒压过程 (B) 绝热过程 (C) 恒温过程 (D) 可逆相变过程
- 可逆热机的效率高, 因此由可逆热机带动的火车: ()
(A) 跑得最快 (B) 跑得最慢 (C) 夏天跑得快 (D) 冬天跑得快
- 在一定速度下发生变化的孤立体系, 其总熵的变化是什么? ()
(A) 不变 (B) 可能增大或减小 (C) 总是增大 (D) 总是减小
- 对于克劳修斯不等式 $dS \geq \delta Q/T_{\text{环}}$, 判断不正确的是: ()
(A) $dS = \delta Q/T_{\text{环}}$ 必为可逆过程或处于平衡状态
(B) $dS > \delta Q/T_{\text{环}}$ 必为不可逆过程
(C) $dS > \delta Q/T_{\text{环}}$ 必为自发过程
(D) $dS < \delta Q/T_{\text{环}}$ 违反卡诺定理和第二定律, 过程不可能自发发生
- 下列计算熵变公式中, 哪个是错误的: ()
(A) 水在 25°C 、 $p^\ominus$ 下蒸发为水蒸气: $\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$
(B) 任意可逆过程: $dS = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_R$
(C) 环境的熵变: $\Delta S_{\text{环境}} = -\frac{Q_{\text{体系}}}{T_{\text{环}}}$
(D) 在等温等压下, 可逆电池反应: $\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$
- 当理想气体在等温(500K)下进行膨胀时, 求得体系的熵变 $\Delta S = 10\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$, 若该变化中所做的功仅为相同终态最大功的 $\frac{1}{10}$, 该变化中从热源吸热多少: ()
(A) 5000J (B) 500J (C) 50J (D) 100J
- 1mol 双原子理想气体的 $(\partial H/\partial T)_V$ 是: ()
(A) 1.5R (B) 2.5R (C) 3.5R (D) 2R
- 理想气体在绝热条件下, 在恒外压下被压缩到终态, 则体系与环境的熵变: ()
(A) $\Delta S(\text{体}) > 0, \Delta S(\text{环}) > 0$ (B) $\Delta S(\text{体}) < 0, \Delta S(\text{环}) < 0$
(C) $\Delta S(\text{体}) > 0, \Delta S(\text{环}) = 0$ (D) $\Delta S(\text{体}) > 0, \Delta S(\text{环}) < 0$
- 一理想气体与温度为 T 的热源接触, 分别做等温可逆膨胀和等温不可逆膨胀到达同一终态, 已知 $W_R = 2W_{Ir}$, 下列式子中不正确的是: ()
(A) $\Delta S_R > \Delta S_{Ir}$ (B) $\Delta S_R = \Delta S_{Ir}$
(C) $\Delta S_R = 2Q_{Ir}/T$
(D) $\Delta S_{\text{总}}(\text{等温可逆}) = \Delta S_{\text{体}} + \Delta S_{\text{环}} = 0, \Delta S_{\text{总}}(\text{不等温可逆}) = \Delta S_{\text{体}} + \Delta S_{\text{环}} > 0$

10. 计算熵变的公式 $\Delta S = \int \frac{dU + pdV}{T}$ 适用于下列哪个过程:()

- (A) 理想气体的简单状态变化 (B) 无体积功的封闭体系的简单状态变化过程
(C) 理想气体的任意变化过程 (D) 封闭体系的任意变化过程

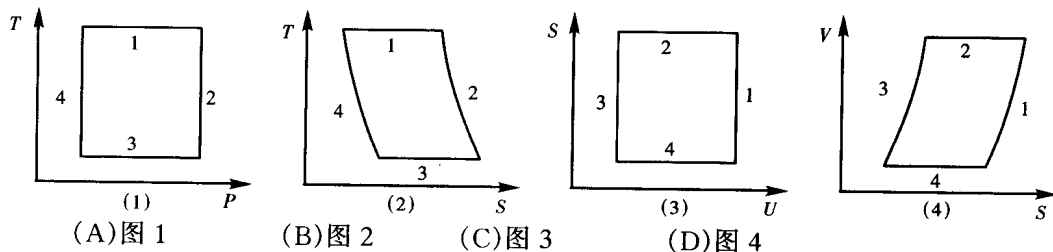
11. 实际气体 CO_2 经节流膨胀后, 温度下降, 那么:()

- (A) $\Delta S(\text{体}) > 0, \Delta S(\text{环}) > 0$ (B) $\Delta S(\text{体}) < 0, \Delta S(\text{环}) > 0$
(C) $\Delta S(\text{体}) > 0, \Delta S(\text{环}) = 0$ (D) $\Delta S(\text{体}) < 0, \Delta S(\text{环}) = 0$

12. 2mol 理想气体 B, 在 300K 时等温膨胀, $W = 0$ 时体积增加一倍, 则其 $\Delta S(\text{J} \cdot \text{K}^{-1})$ 为:()

- (A) -5.76 (B) 331 (C) 5.76 (D) 11.52

13. 如下图所示, 可表示理想气体卡诺循环的示意图是:()



14. 某体系等压过程 $A \rightarrow B$ 的焓变 ΔH 与温度 T 无关, 则该过程的:()

- (A) ΔU 与温度无关 (B) ΔS 与温度无关
(C) ΔF 与温度无关 (D) ΔG 与温度无关

15. 等温下, 一个反应 $aA + bB = dD + eE$ 的 $\Delta_r C_p = 0$, 那么:()

- (A) ΔH° 与 T 无关, ΔS° 与 T 无关, ΔG° 与 T 无关
(B) ΔH° 与 T 无关, ΔS° 与 T 无关, ΔG° 与 T 有关
(C) ΔH° 与 T 无关, ΔS° 与 T 有关, ΔG° 与 T 有关
(D) ΔH° 与 T 无关, ΔS° 与 T 有关, ΔG° 与 T 无关

16. 下列过程中 ΔS 为负值的是哪一个:()

- (A) 液态溴蒸发成气态溴 (B) $\text{SnO}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g}) = \text{Sn}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
(C) 电解水生成 H_2 和 O_2 (D) 公路上撒盐使冰融化

17. 熵是混乱度(热力学微观状态数或热力学几率)的量度, 下列结论中不正确的是:()

- (A) 同一种物质的 $S_m(\text{g}) > S_m(\text{l}) > S_m(\text{s})$
(B) 同种物质温度越高熵值越大
(C) 分子内含原子数越多熵值越大
(D) 0K 时任何纯物质的熵值都等于零

18. 25℃ 时, 将 11.2 升 O_2 与 11.2 升 N_2 混合成 11.2 升的混合气体, 该过程:()

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

19. 有一个化学反应, 在低温下可自发进行, 随温度的升高, 自发倾向降低, 这反应是:()