

## 第二章 热力学第一定律

### 一、选择题

1. 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。
2. 对于热力学能是系统状态的单值函数概念, 错误理解是 ( )  
(A) 系统处于一定的状态, 具有一定的热力学能;  
(B) 对应于某一状态, 热力学能只能有一数值不能有两个以上的数值;  
(C) 状态发生变化, 热力学能也一定跟着变化;  
(D) 对应于一个热力学能值, 可以有多个状态。
3. 某高压容器中盛有可能的气体是  $O_2$ , 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 ( )  
(A)  $O_2$  (B) Ar (C)  $CO_2$  (D)  $NH_3$
4. 戊烷的标准摩尔燃烧焓为  $-3520kJ\cdot mol^{-1}$ ,  $CO_2(g)$  和  $H_2O(l)$  标准摩尔生成焓分别为  $-395kJ\cdot mol^{-1}$  和  $-286kJ\cdot mol^{-1}$ , 则戊烷的标准摩尔生成焓为 ( )  
(A)  $2839kJ\cdot mol^{-1}$  (B)  $-2839kJ\cdot mol^{-1}$  (C)  $171kJ\cdot mol^{-1}$  (D)  $-171kJ\cdot mol^{-1}$
5. 已知反应  $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = H_2O(g)$  的标准摩尔反应焓为  $\Delta_r H_m^\theta(T)$ , 下列说法中不正确的是 ( )  
(A).  $\Delta_r H_m^\theta(T)$  是  $H_2O(g)$  的标准摩尔生成焓; (B).  $\Delta_r H_m^\theta(T)$  是  $H_2O(g)$  的标准摩尔燃烧焓;  
(C).  $\Delta_r H_m^\theta(T)$  是负值; (D).  $\Delta_r H_m^\theta(T)$  与反应的  $\Delta_r U_m^\theta$  数值相等
6. 在指定的条件下与物质数量无关的一组物理量是 ( )  
(A)  $T, P, n$  (B)  $U_m, C_p, C_V$   
(C)  $\Delta H, \Delta U, \Delta \xi$  (D)  $V_m, \Delta H_{f,m}(B), \Delta H_{c,m}(B)$
7. 实际气体的节流膨胀过程中, 下列那一组的描述是正确的 ( )  
(A)  $Q=0 \quad \Delta H=0 \quad \Delta P<0 \quad \Delta T \neq 0$  (B)  $Q=0 \quad \Delta H<0 \quad \Delta P>0 \quad \Delta T>0$

(C)  $Q>0$   $\Delta H=0$   $\Delta P<0$   $\Delta T<0$  (D)  $Q<0$   $\Delta H=0$   $\Delta P<0$   $\Delta T\neq 0$

8. 已知反应  $\text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$  的热效应为  $\Delta H$ , 下面说法中不正确的是 ( )

- (A)  $\Delta H$  是  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  的生成热 (B)  $\Delta H$  是  $\text{H}_2(\text{g})$  的燃烧热  
(C)  $\Delta H$  与反应的  $\Delta U$  的数量不等 (D)  $\Delta H$  与  $\Delta H^\ominus$  数值相等

9. 为判断某气体能否液化, 需考察在该条件下的 ( )

- (A)  $\mu_{\text{J-T}} > 0$  (B)  $\mu_{\text{J-T}} < 0$  (C)  $\mu_{\text{J-T}} = 0$  (D) 不必考虑  $\mu_{\text{J-T}}$  的数值

10. 某气体的状态方程为  $PV = RT + bP (b > 0)$ , 1mol 该气体经等温等压压缩后其热力学能变化为 ( )

- (A)  $\Delta U > 0$  (B)  $\Delta U < 0$  (C)  $\Delta U = 0$  (D) 该过程本身不能实现

11. 均相纯物质在相同温度下  $C_V > C_P$  的情况是 ( )

- (A)  $(\partial P / \partial T)_V < 0$  (B)  $(\partial V / \partial T)_P < 0$   
(C)  $(\partial P / \partial V)_T < 0$  (D) 不可能出现  $C_V > C_P$

12. 理想气体从相同始态分别经绝热可逆膨胀和绝热不可逆膨胀到达相同的压力, 则其终态的温度, 体积和系统的焓变必定是 ( )

- (A)  $T_{\text{可逆}} > T_{\text{不可逆}}$ ,  $V_{\text{可逆}} > V_{\text{不可逆}}$ ,  $\Delta H_{\text{可逆}} > \Delta H_{\text{不可逆}}$   
(B)  $T_{\text{可逆}} < T_{\text{不可逆}}$ ,  $V_{\text{可逆}} < V_{\text{不可逆}}$ ,  $\Delta H_{\text{可逆}} < \Delta H_{\text{不可逆}}$   
(C)  $T_{\text{可逆}} < T_{\text{不可逆}}$ ,  $V_{\text{可逆}} > V_{\text{不可逆}}$ ,  $\Delta H_{\text{可逆}} < \Delta H_{\text{不可逆}}$   
(D)  $T_{\text{可逆}} < T_{\text{不可逆}}$ ,  $V_{\text{可逆}} < V_{\text{不可逆}}$ ,  $\Delta H_{\text{可逆}} > \Delta H_{\text{不可逆}}$

13. 1mol、373K、1atm 下的水经下列两个不同过程达到 373K、1atm 下的水汽: (1) 等温可逆蒸发, (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)  $W_1 > W_2$ ,  $Q_1 > Q_2$

14. 已知:  $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}, 25^\circ\text{C}) + (7/2)\text{O}_2(\text{g}, 25^\circ\text{C}) = 2\text{CO}_2(\text{g}, 25^\circ\text{C}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g}, 25^\circ\text{C})$

$\Delta_r U_m = -1099 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $C_{v,m} / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ :  $\text{C}_2\text{H}_6$  33.47;  $\text{H}_2\text{O}$  25.94;  $\text{O}_2$  20.08;  $\text{CO}_2$  23.85  
 若反应物的初始温度为  $25^\circ\text{C}$ , 当  $0.1 \text{ mol}$  乙烷与  $1 \text{ mol}$   $\text{O}_2$  在完全绝热的弹式量热计中爆炸后的最高温度应为多少 ( $C_v$  与  $T$  无关)。( )

- (A) 4566 K (B) 341 K (C) 4591 K (D) 4318 K

15. 在一个绝热刚瓶中, 发生一个放热的分子数增加的化学反应, 那么 ( )

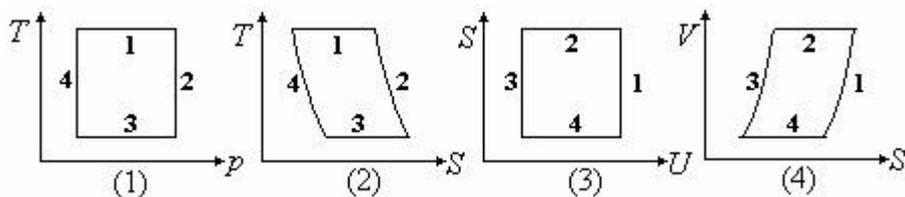
- (A)  $Q > 0$ ,  $W > 0$ ,  $\Delta U > 0$ ; (B)  $Q = 0$ ,  $W = 0$ ,  $\Delta U < 0$ ;  
 (C)  $Q = 0$ ,  $W = 0$ ,  $\Delta U = 0$ ; (D)  $Q < 0$ ,  $W > 0$ ,  $\Delta U < 0$ 。

16. 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, 那就可以求出 ( )

- (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。

17. 如图, 可表示理想气体卡诺循环的示意图是 ( )

- (A) 图(1); (B) 图(2); (C) 图(3); (D) 图(4)



## 二、填空题

- 焦耳-汤姆孙系数  $\mu_{J-T}$  def \_\_\_\_\_,  $\mu_{J-T} > 0$  表示节流膨胀后温度将\_\_\_\_\_。
- 在  $373\text{K}$ ,  $p^\theta$  下,  $1 \text{ mol}$  液态水向真空蒸发为  $373\text{K}$ ,  $p^\theta$  下的水蒸气, 已知此过程的  $\Delta H = 40.6\text{kJ}$ , 则此过程的  $\Delta U =$  \_\_\_\_\_  $\text{kJ}$ ,  $Q =$  \_\_\_\_\_  $\text{kJ}$ 。
- 已知反应  $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g})$  的  $\Delta_r H_m^\theta (298\text{K}) = -393.51\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。若此反应在一绝热钢瓶中进行, 则此过程的  $\Delta U$  \_\_\_\_\_  $0$ ,  $\Delta H$  \_\_\_\_\_  $0$ 。
- 对于组成不变的均相密闭系统, 当有 \_\_\_\_\_ 个独立的强度因素确定后, 系统中所有的强度性质也就确定, 若再知道 \_\_\_\_\_, 则所有的广度性质也就确定。
- $1\text{mol}$   $298\text{K}$  的液体苯在弹式量热计中完全燃烧, 放热  $3264\text{kJ}$ , 则反应:  $2\text{C}_6\text{H}_6(\text{l}) + 15\text{O}_2(\text{g})$

$$=12\text{CO}_2(\text{g})+6\text{H}_2\text{O}(\text{l})\text{的}\Delta_r U_m(298\text{K})=\text{_____ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}, \quad \Delta_r H_m(298\text{K})=\text{_____ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

6. 某理想气体经绝热恒外压压缩,  $\Delta U$  \_\_\_\_\_ 0,  $\Delta H$  \_\_\_\_\_ 0。

7. 卡诺热机的效率只与 \_\_\_\_\_ 有关, 而与 \_\_\_\_\_ 无关。

### 三、证明题

1. 证明: 若一气体状态方程满足  $pV_m = RT + bp$  时, 则该气体的热力学能仅是温度的函数。

2. 某气体的状态方程为  $pV_m = RT + ap$ ,  $a$  为大于零的常数, 证明该气体经节流膨胀后, 气体的温度上升。

3. 若物质的膨胀系数  $\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{T}$ , 则  $C_p$  与压力无关。

4. 已知纯物质的平衡稳定条件是  $(\partial p / \partial V)_T < 0$ , 请证明任一物质绝热可逆膨胀过程后压力必降低。

5. 某气体的状态方程为  $pV_m = RT + ap$ ,  $a$  为大于零的常数, 证明: 该气体的焦耳-汤姆孙系数  $\mu_{J-T} < 0$ 。

### 四、计算题

1. 1mol 单原子理想气体从始态 273K、202.65kPa 沿着  $p/V = \text{常数}$  的可逆途径变化到压力加倍的终态, 试求: 该过程的  $W$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、 $Q$ 。

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

3. 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  $Q$ 、 $W$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta H$  各为多少?

4. 298.15K, 1mol 的  $\text{CO}_2$  (实际气体) 由始态  $p_1 = 3p^\phi$ ,  $V_1 = 7.9\text{dm}^3$  等温变化到终态  $p_2 = p^\phi$ ,  $V_2 = 24\text{dm}^3$ , 求此过程的  $\Delta U$  与  $\Delta H$ 。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  $\mu_{J-T} = 1.14 + 8.65 \times 10^{-3}(p/p^\phi)$ 。

5. 1mol 单原子分子理想气体由始态  $A(2p^\phi, 298\text{K})$ , 沿着  $p/p^\phi = 0.1(V_m/\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}) + b$  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  $Q$ 、 $W$ 。

## 第二章 热力学第一定律参考答案

### 一、选择题:

1-A; 2-C; 3-A; 4-D; 5-B; 6-D; 7-A; 8-D; 9-A; 10-D; 11-B; 12-B; 13- A;  
14-C; 15-C; 16-B; 17-C;

### 二、填空题:

1.  $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$ , 降低                      2. 37.5kJ, 37.5kJ                      3. =, >
4. 2, 物质的量                      5. -6528, -6535
6. >, >                      7. 两个热源的温度, 工作物质

### 三、证明题

1. 证明: 若一气体状态方程满足  $pV_m = RT + bp$  时, 则该气体的热力学能仅是温度的函数

证明: (其它合理证明                      也得分)

$$\begin{aligned} du &= TdS - pdV \\ \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T &= T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p \\ &= T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \\ &= T\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{RT}{V_m - b}\right)\right]_V - p \\ &= T\frac{R}{V_m - b} - p = 0 \end{aligned}$$

及热力学能的变化与体                      积无关

2. 某气体的状态方程为  $pV_m = RT + ap$ ,  $a$  为大于零的常数, 证明该气体经节流膨胀后, 气体的温度上升。

证明: 其它合理证明也                      给分。

$$\begin{aligned} \mu_{J-T} &= \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{1}{C_p}\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \\ &= -\frac{1}{C_p}\left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right] \\ &= -\frac{1}{C_{p,m}}V_m + \frac{T}{C_{p,m}}\times\frac{R}{p} \\ &= -\frac{1}{C_{p,m}}V_m + \frac{V_m - R}{C_{p,m}} \\ &= -\frac{a}{C_{p,m}} \\ \Rightarrow \Delta T &= -\frac{a}{C_{p,m}}\times\Delta p \end{aligned}$$

故节流膨胀 ( $\Delta p < 0$ ) 后, 温度升高。

3. 若物质的膨胀系数  $\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{T}$ , 则  $C_p$  与压力无关。

证明: 其它合理证明也 给分

$$\text{由 } \alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{T} \Rightarrow \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{V}{T}$$

$$\left( \frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T = \left( \frac{\partial}{\partial p} \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \right)_T = \left( \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T \right)_p$$

$$\text{又 } dH = TdS + Vdp$$

$$\Rightarrow \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = T \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T + V = V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

$$\Rightarrow \left( \frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T = \left( \frac{\partial}{\partial T} (V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p) \right)_p = 0$$

即  $C_p$  与压力无关

4.

证明: 其它合理证明也 得分

$$\therefore \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_v = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_v \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_v = \frac{C_v}{T} \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_v$$

$$\left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_p = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_p = \frac{T}{C_p} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

$$\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_s \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_v \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_p = -1$$

$$\Rightarrow \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_s = - \left[ \frac{T}{C_v} \left( \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \right) \right] \left[ \frac{C_p}{T} \left( \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \right) \right]$$

$$= \frac{C_p}{C_v} \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T < 0$$

故绝热膨胀后压力降低

5.

证明:

$$\mu_{J-T} = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$$

$$= - \frac{(\partial H / \partial p)_T}{(\partial H / \partial T)_p}$$

$$= - \frac{1}{C_p} \left[ T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right]$$

$$\therefore \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{RT + ap}{p} \right) \right)_p = \frac{R}{p}$$

$$\therefore \mu_{J-T} = - \frac{1}{C_p} \left[ T \frac{R}{p} - V \right] = - \frac{a}{C_p} < 0$$

#### 四、计算题

1.  $W = -3404.6\text{J}$  ;  $Q = 13619\text{J}$  ;  $\Delta U = 10214\text{J}$  ;  $\Delta H = 17023\text{J}$

2.  $C = 4.16\text{JK}^{-1}$

3.  $T = 417.2\text{K}$  ;  $Q = 0$  ;  $W = \Delta U = 723.7\text{J}$  ;  $\Delta H = 1013.2\text{J}$

4.  $\Delta U = 54.3\text{J}$  ;  $\Delta H = 84.73\text{J}$

5.  $W = -3.236\text{kJ}$  ;  $Q = 11.53\text{kJ}$  ;  $\Delta U = 8.29\text{kJ}$  ;  $\Delta H = 13.82\text{kJ}$