

第三章 热力学第二定律

一、选择题

1. 等温等压下进行的化学反应，其方向由 $\Delta_r H_m$ 和 $\Delta_r S_m$ 共同决定，自发进行的反应应满足下列哪个关系式 ()
- (A) $\Delta_r S_m = \Delta_r H_m/T$; (B) $\Delta_r S_m > \Delta_r H_m/T$;
(C) $\Delta_r S_m \geq \Delta_r H_m/T$; (D) $\Delta_r S_m \leq \Delta_r H_m/T$ 。
2. $\Delta G = \Delta A$ 的过程是 ()
- (A) $H_2O(l, 373K, p) \rightarrow H_2O(g, 373K, p)$;
(B) $N_2(g, 400K, 1000kPa) \rightarrow N_2(g, 400K, 100kPa)$;
(C) 等温等压下, $N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow NH_3(g)$;
(D) $Ar(g, T, p) \rightarrow Ar(g, T+100, p)$ 。
3. 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) $\Delta S = 0, \Delta G < 0$ 。
4. 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) $SnO_2(s) + 2H_2(g) = Sn(s) + 2H_2O(l)$;
(C) 电解水生成 H_2 和 O_2 ; (D) 公路上撒盐使冰融化 。
5. 从 A 态到 B 态可沿两条等温膨胀途径进行, 一条可逆, 一条不可逆, 试判断哪个关系式成立 ()
- (A). $\Delta S_{可逆} > \Delta S_{不可逆}$ (B). $W_{可逆} > W_{不可逆}$
(C). $Q_{可逆} < Q_{不可逆}$ (D). $(Q-W)_{可逆} > (Q-W)_{不可逆}$
6. 在隔离系统中发生一个自发过程, 则 ΔG 应为 ()
- (A). $\Delta G < 0$ (B). $\Delta G > 0$ (C). $\Delta G = 0$ (D). 不能确定。
7. 某气体进行不可逆循环过程的熵变为 ()
- (A). $\Delta S_{系} = 0, \Delta S_{环} = 0$ (B). $\Delta S_{系} = 0, \Delta S_{环} > 0$
(C). $\Delta S_{系} > 0, \Delta S_{环} = 0$ (D). $\Delta S_{系} > 0, \Delta S_{环} > 0$

8. 某物质的蒸气压可由下式表示: $\ln(P/kPa)=13.14-(2437/T)$, 该物质的摩尔气化热为()
- (A). $20.26 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (B). $293.1 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$
 (C). $5612 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ (D). $2437 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$
9. 1mol 理想气体经绝热自由膨胀体积增大 10 倍, 则物系的熵变为 ()
- (A). $\Delta S = 0$ (B). $\Delta S = 19.1 \text{ J/K}$ (C). $\Delta S > 19.1 \text{ J/K}$ (D). $\Delta S < 19.1 \text{ J/K}$
10. 纯液体在常压下凝固, 下列各量中哪个减少 ()
- (A). 熵 (B). 自由能 (C). 凝固热 (D). 蒸汽压
11. 1mol 理想气体经一等温可逆压缩过程, 则 ()
- (A). $\Delta G > \Delta A$ (B). $\Delta G < \Delta A$
 (C). $\Delta G = \Delta A$ (D). ΔG 与 ΔA 无法进行比较
12. 在 -20°C 和 1atm 下, 1mol 的过冷水结成冰, 则物系、环境及总熵变是 ()
- (A). $\Delta S_{\text{系}} < 0, \Delta S_{\text{环}} < 0, \Delta S_{\text{总}} < 0$ (B). $\Delta S_{\text{系}} > 0, \Delta S_{\text{环}} > 0, \Delta S_{\text{总}} > 0$
 (C). $\Delta S_{\text{系}} < 0, \Delta S_{\text{环}} > 0, \Delta S_{\text{总}} < 0$ (D). $\Delta S_{\text{系}} < 0, \Delta S_{\text{环}} > 0, \Delta S_{\text{总}} > 0$
13. 等温等压下发生不可逆电池反应, 其 ΔS 的计算公式为 ()
- (A). $\Delta S = \Delta H/T$ (B). $\Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T$
 (C). $\Delta S = Q_{\text{实}}/T$ (D). 以上三式都不适用
14. 绝热封闭系统中若 $\Delta S > 0$, 表明该过程是 ()
- (A). 可逆 (B). 自发 (C). 非自发 (D). 自发或非自发
15. 对于封闭系统, 当 $W_f=0$ 时, 可作为过程的可逆性与变化方向性的判据有 ()
- (A). $(dU)_{T,V} \leq 0$ (B). $(dH)_{S,P} \geq 0$ (C). $(dS)_{U,V} \geq 0$ (D). $(dG)_{T,P} \geq 0$
16. $25^{\circ}\text{C}, 1\text{atm}$ 下, NaCl 在水中溶解度为 $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 如将 1mol NaCl 溶解于 1L 水中, 此溶解过

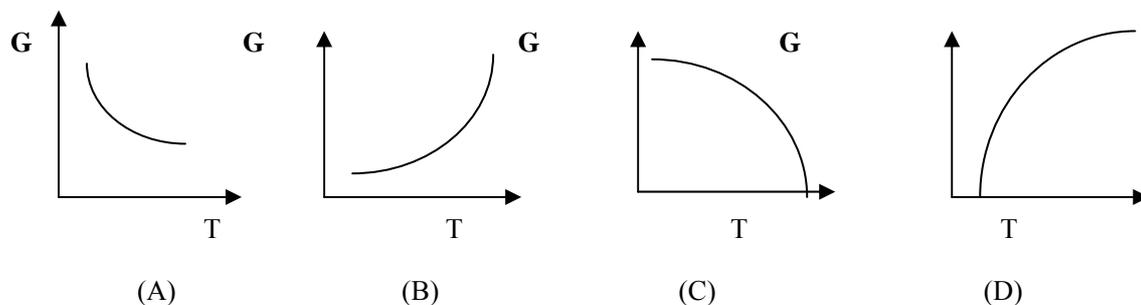
程中体系的 ΔS 和 ΔG 变化为 ()

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

17. 在一个绝热的刚性密闭容器中, 装有 H_2 和 Cl_2 的混合气体, T 为 298K, 用光引发使之反应生成 $HCl(g)$, 设光照能量可不计, 气体为理想气体, 测得 $\Delta_f H_m (HCl) = -92.30 kJ \cdot mol^{-1}$, 此过程 ()

- (A). $\Delta H > 0$ $\Delta S < 0$ (B). $\Delta H < 0$ $\Delta S < 0$
 (C). $\Delta H < 0$ $\Delta S > 0$ (D). $\Delta H > 0$ $\Delta S > 0$

18. 纯物质在恒压下无相变时的 $G \sim T$ 曲线形状是 ()



19. 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) $\Delta S(\text{体}) < 0$, $\Delta S(\text{环}) = 0$

20. 2mol理想气体B, 在 300K时等温膨胀, $W = 0$ 时体积增加一倍, 则其 $\Delta S (J \cdot K^{-1})$ 为 ()

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

21. 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

22. 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 。

23. 等温等压下进行的化学反应, 其方向由 $\Delta_r H_m$ 和 $\Delta_r S_m$ 共同决定, 自发进行的反应满足下列关系中的

- (A) $\Delta_r S_m = \frac{\Delta_r H_m}{T}$, (B) $\Delta_r S_m > \frac{\Delta_r H_m}{T}$, (C) $\Delta_r S_m < \frac{\Delta_r H_m}{T}$ (D) $\Delta_r S_m \leq \frac{\Delta_r H_m}{T}$

24. 在等温等压下, 将 1mol N_2 与 1mol O_2 混合, 假定两者均为理想气体, 混合过程中不发生变化的一组状态函数为

- (A) U 、 H 、 V , (B) S 、 H 、 G , (C) V 、 G 、 H , (D) A 、 H 、 S

25. 下列过程中, $\Delta S > \Delta H/T$ 的是

- (A) 理想气体恒外压等温压缩 ; (B) 263K、101.3kPa, 冰熔化为水;
 (C) 等温等压下, 原电池中发生的反应; (D) 等温等压下电解水。

26. 298.2K、 p^θ 下, 反应 $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = H_2O(l)$ 的 $\Delta_r G_m$ 和 $\Delta_r A_m$ 的差值为 ()

- (A) 1239 J·mol⁻¹ (B) -3719 J·mol⁻¹ (C) 2477 J·mol⁻¹ (D) -2477 J·mol⁻¹

27. 某化学反应在等温等压(298.2K, p^θ)下进行, 放热 40000J; 若使反应通过可逆电池完成, 吸热 4000J, 则系统可能作的最大电功为

- (A) 40000J (B) 4000J (C) 4400J (D) 36000J

28. 已知金刚石和石墨的 $S_m^\theta(298K)$, 分别为 0.244 J·K⁻¹·mol⁻¹和 5.696 J·K⁻¹·mol⁻¹, V_m 分别为 3.414 cm³·mol⁻¹和 5.310 cm³·mol⁻¹, 欲增加石墨转化为金刚石的趋势, 则应 ()

- (A) 升高温度, 降低压力 (B) 升高温度, 增大压力
 (C) 降低温度, 降低压力 (D) 降低温度, 增大压力

二、填空题

- 理想气体在定温条件下向真空膨胀, ΔH _____ 0, ΔS _____ 0。(填>, =, <)
- 在隔离体系中发生某剧烈的化学反应, 使体系的温度及压力皆明显上升, 则该系统的

ΔH _____ 0, ΔA _____ 0。(填>, =, <)

3. 1mol 理想气体绝热向真空膨胀, 体积扩大一倍, 则此过程 $\Delta S(\text{系统}) + \Delta S(\text{环境})$ _____ 0
 $\Delta S(\text{环境})$ _____ 0。

4. 一气相反应 $A + 2B = 2C$, 该反应的 $\Delta_r G_m$ _____ $\Delta_r A_m$; 若将该反应布置成一可逆电池, 使之作电功 W_1 , 那么该反应所能做的功 W _____ W_1 。

5. 在理想气体的 $T-S$ 图上, 等容线的斜率 $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V =$ _____, 等压线的斜率

$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p =$ _____。

6. 1mol 理想气体体积由 V 变到 $2V$, 若经等温自由膨胀, $\Delta S_1 =$ _____ $J \cdot K^{-1}$, 若经绝热可逆膨胀 $\Delta S_2 =$ _____ $J \cdot K^{-1}$ 。

7. 在 298K 时气相反应 $A + B = 2C$ 的 $\Delta_r G_m$ _____ $\Delta_r A_m$, $\Delta_r H_m$ _____ $\Delta_r U_m$ 。

8. 在一绝热钢瓶中发生一化学反应, 使容器内的温度增加, 则此过程有 ΔS _____ 0,
 ΔA _____ 0。

9. 一定 T, p 下, 将体积为 V 的 1mol N_2 理想气体与体积为 V 的 1mol O_2 理想气体混合, 总体积为 $2V$, 则过程的 $\Delta S =$ _____ $J \cdot K^{-1}$; 若一定 T, V 下, 将压强为 p 的 1mol N_2 理想气体与压强为 p 的 1mol O_2 理想气体混合, 总压强为 $2p$, 则过程的 $\Delta S =$ _____ $J \cdot K^{-1}$ 。

10. 一定 T, p 下, 将体积为 V 的 1mol N_2 与体积为 V 的另 1mol N_2 混合, 总体积为 $2V$, 则过程的 $\Delta S =$ _____ $J \cdot K^{-1}$; 若一定 T, V 下, 将压强为 p 的 1mol N_2 与压强为 p 的另 1mol N_2 理想气体混合, 总压强为 $2p$, 则过程的 $\Delta S =$ _____ $J \cdot K^{-1}$ 。

11. 实际气体节流膨胀后, ΔS _____ 0, Q _____ 0。

12. 若气体的 $\mu_{J-T} > 0$, 那么该气体节流膨胀后温度 _____, 系统的熵 _____。

13. 对于理想气体, 其 $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$ _____ 0, $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ _____ 0。

14. 从熵的统计意义来判断下列过程体系的熵值是增大还是减少: 苯乙烯聚合成聚苯乙烯 _____; 气体在催化剂表面的吸附 _____。

15. 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。

三、证明题

1. 证明: $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V$
2. 证明: $\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p$
3. $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{1}{C_p}\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]$
4. 证明气体的焦耳系数有下列关系式: $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = \frac{1}{C_V}\left[p - T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right]$ 。
5. 证明: $C_p - C_V = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

四、计算题

1. 某一化学反应若在等温等压下(298.15K, p^θ)进行, 放热 40.0 kJ, 若使该反应通过可逆电池来完成, 则吸热 4.0kJ。
 - (1) 计算该反应的熵变;
 - (2) 当该反应自发进行时(即不做电功时), 求环境的熵变和总熵变;
 - (3) 计算系统可能做的最大功为多少?
2. 1mol $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$ 在其沸点 383.15K 时蒸发为气, 求该过程的 Q 、 W 、 $\Delta_{\text{vap}}U_m^\theta$ 、 $\Delta_{\text{vap}}H_m^\theta$ 、 $\Delta_{\text{vap}}G_m^\theta$ 、 $\Delta_{\text{vap}}A_m^\theta$ 和 $\Delta_{\text{vap}}S_m^\theta$ 。已知该温度下 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$ 的气化热为 $362\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。
3. 将 298.15K 的 1mol O_2 从 p^θ 绝热可逆压缩到 $6\times p^\theta$, 试求 Q 、 W 、 ΔU_m 、 ΔH_m 、 ΔG_m 、 ΔA_m 、 ΔS_m 和 ΔS_{iso} 。已知 $S_m^\theta(\text{O}_2) = 205.03\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, $C_{p,m} = 3.5R$ 。
4. 1mol 单原子理想气体始态为 273K、 P^θ , 经绝热不可逆反抗恒外压 $0.5\times P^\theta$ 膨胀至平衡。试计算该过程的 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔG 、 ΔA (已知 273K、 P^θ 下该气体的摩尔熵为 $100\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)。
5. 在 10g 沸水中加入 1g 273.2K 的冰, 求该过程的 ΔS 的值为多少? 已知冰的熔化热为 $6025\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$, 水的热容 $C_{p,m} = 75.31\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。
6. 1mol 单原子理想气体始态为 273K、 P^θ , 经绝热可逆膨胀至压力减少一半, 试计算该过程的 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔG 、 ΔA (已知 273K、 P^θ 下该气体的摩尔熵为 $100\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)。
7. 1mol 过冷水在 268K、 P^θ 下凝固, 计算该过程的 ΔH 、 ΔS 、 ΔG 、 ΔA 和最大非膨胀功、最大功。已知水在熔点时的热容差为 $37.3\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_{\text{fus}}H_m(273\text{K}) = 6.01\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\rho(\text{水}) = 990\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, $\rho(\text{冰}) = 917\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。
8. 苯在正常沸点 353K 下的 $\Delta_{\text{vap}}H_m^\theta = 30.77\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 今将 353K 及 p^θ 下的 1mol 苯向真空等温蒸发为同温同压的苯蒸气(设为理想气体), 求此过程中 Q 、 W 、 $\Delta_{\text{vap}}G^\theta$ 、 $\Delta_{\text{vap}}S^\theta$ 和 $\Delta S_{\text{环}}$, 并根据有关原理判断上述过程是否为不可逆过程。
9. 在 373K, p^θ 下, 1 mol 液态水在真空瓶中挥发完, 最终压力为 30.398kPa, 此过程吸热 46.024kJ, 试计算 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 和 ΔG 。计算时忽略液态水的体积。
10. 1mol 氦气从 473K 加热到 673K, 并保持恒定 101.325kPa。已知氦在 298K $S_m^\theta = 126.06$

$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，并假定氮为理想气体，计算 ΔH 、 ΔS 和 ΔG 。如果 $\Delta G < 0$ ，可否判断为不可逆过程。

11. 298.15K, P° 下，单斜硫与正交硫的摩尔熵分别为 32.55 和 $31.88 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ；其燃烧焓分别为 -297.19 和 $-296.90 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，两者密度分别为 1940 和 $2070 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。求：①在 298.15K, P° 下， S （正交） $\rightarrow S$ （单斜）的 $\Delta_r G_m^\circ$ ，并判断哪种晶形稳定。②当增加压力时，反应能否正向进行？

12. 在单斜硫与斜方硫的晶态转变点附近，它们的蒸气压公式分别为：

斜方硫： $\lg(p/p^\circ) = -5267/T + 11.866$ ，单斜硫： $\lg(p/p^\circ) = -5082/T + 11.364$ ，试计算：①硫的晶态转变温度；②转变点时的晶型转变热。

第三章 热力学第二定律参考答案

一、选择题

1-B; 2-B; 3-C; 4-B; 5-B; 6-D; 7-B; 8-A; 9-B; 10-A; 11-C; 12-D;
 13-B; 14-D; 15-C; 16-C; 17-D; 18-C; 19-C; 20-D; 21-B; 22-B; 23-B;
 24-A; 25-C; 26-B; 27-C; 28-D

二、填空题

1. = ; > 2. > ; < 3. > ; = 4. < ; >
 5. T/C_V ; T/C_p 6. 5.76 ; 0 7. = ; = 8. > ; <
 9. 11.53 ; 0 10. 0 ; -11.53 11. > ; = 12. 降低 ; 升高
 13. < ; = 14. 减小 ; 减小 15. 微观状态数 ; 比较有序

三、证明题

1.

证明：其它合理证明也 给分

$$\begin{aligned} dU &= TdS - pdV \\ \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T &= T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \\ \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T &= \left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]_V \\ &= \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right)\right]_V \\ &= T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V \end{aligned}$$

2.

证明：其它合理证明也 给分

$$\begin{aligned} dH &= TdS + Vdp \\ \Rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T &= T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \\ \left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T &= \left[\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_T\right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T\right]_V \\ &= \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right)\right]_p \\ &= -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p \end{aligned}$$

3.

证明：其它合理证明也 得分

$$\begin{aligned} \because \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S &= \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \\ &= \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p \\ &= T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p / T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \\ &= \frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \end{aligned}$$

4. 证明：其它合理证明也 给分

$$\begin{aligned} \because dU &= TdS - pdV \\ \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T &= T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p \\ &= T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \\ \text{又} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U \left(\frac{\partial V}{\partial U}\right)_T \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V &= -1 \\ \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U &= -\frac{1}{C_V}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \\ &= \frac{1}{C_V}\left[p - T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right] \end{aligned}$$

5. 证明：其它合理证明也 给分

$$\begin{aligned} \because \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p &= -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \\ C_p &= T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p, \quad C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \\ \Rightarrow C_p - C_V &= T\left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\right] \\ &= T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \\ &= T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \end{aligned}$$

四、计算题

1.

$$\begin{aligned} (1) \Delta_r S_m &= 13.42 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ (2) \Delta S_{\text{环}} &= 134.2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \dots \dots \Delta S_{\text{隔}} = 147.6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ (3) \Delta G &= -44000 \text{ J} \dots \dots W_{f,\text{max}} = \Delta G = -44000 \text{ J} \end{aligned}$$

2. $Q_p = 33.35 \text{ kJ} \quad \Delta_{\text{vap}} H_m^{\ominus} = 33.35 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad W = 3.186 \text{ kJ} \quad \Delta_{\text{vpa}} U_m^{\ominus} = 30.16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_{\text{vap}} G_m^{\ominus} = 0 \quad \Delta_{\text{vap}} A_m^{\ominus} = -3.186 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \Delta_{\text{vap}} S_m^{\ominus} = 87.03 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

3

$$\begin{aligned} Q_R &= 0, \quad \Delta S_{\text{体}} = 0, \Delta S_{\text{环}} = 0, \quad \Delta S_{\text{iso}} = 0 \\ T_2 &= 497.5 \text{ K} \dots \dots W = 4142 \text{ J} \dots \dots \Delta U = W = 4142 \text{ J} \\ \Delta H &= 5799 \text{ J} \dots \dots \Delta A = -36720 \text{ J} \dots \dots \Delta G = -35063 \text{ J} \end{aligned}$$

4. $T_2=218.4K$ $\Delta U=-680.9 J$ $W=-680.9 J$ $\Delta H=-1135 J$
 $\Delta S=1.125 J \cdot K^{-1}$ $S_2=101.1 J \cdot K^{-1}$ $\Delta G=4085 J$ $\Delta A=4539 J$

5. $\Delta S = 0.4618 J \cdot K^{-1}$

6. $T_2 = 207 K$

$\Delta U=-823.1 J$ $\Delta H=-1372 J$ $W = -823.1 J$
 $\Delta S = 0$ $\Delta G = 5228 J$ $\Delta A = 5777 J$

7. $\Delta H = -5.824 kJ$
 $\Delta S = -21.33 J \cdot K^{-1}$
 $\Delta G = -107.1 J$
 $\Delta A = -107.3 J$
 $(W_{f, \max})_{T, p} = \Delta G = -107.1 J$
 $(W_{\max})_T = \Delta A = -107.3 J$

8. $W = 0$
 $\Delta U = 27835 J$
 $Q = 27835 J$
 $\Delta_{vap} S_m^\theta = 87.2 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
 $\Delta_{vap} G_m^\theta = 0$
 $\Delta S_{环} = -78.9 J \cdot K^{-1}$
 $\Delta S_{隔} = 8.3 J \cdot K^{-1} > 0$
 故向真空蒸发为不可逆过程

9. $W = 0$ $\Delta U = 46.024 kJ$ $\Delta H = 49.125 kJ$ $\Delta S = 141.71 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
 $\Delta G = -3733.6 J$

10. $\Delta H = 4157 J \cdot mol^{-1}$
 $\Delta S = 7.33 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
 $S_m^\theta(473K) = 135.66 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
 $\therefore S_m^\theta(673K) = 142.99 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
 $\therefore \Delta G = -27.95 kJ \cdot mol^{-1}$
 不能判断过程是否可逆。

11. $\Delta_r H_m^\theta = 290 J \cdot mol^{-1}$
 $\Delta_r S_m^\theta = 0.67 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
 $\Delta_r G_m^\theta = 92.21 J \cdot mol^{-1}$
 $\Delta_r G_m^\theta > 0$, 表明298.2K时正交硫稳定。
 $\Delta_r V_m = 1.03 \times 10^{-6} m^3 \cdot mol^{-1}$
 无法实现正交硫向单斜硫的转变。

12.

$$T = 368.5K$$

$$\Delta_s H_m^\theta(\text{斜方}) = 100.848kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_s H_m^\theta(\text{单斜}) = 97.306kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r H = \Delta_s H_m^\theta(\text{斜方}) - \Delta_s H_m^\theta(\text{单斜}) = 3542J$$