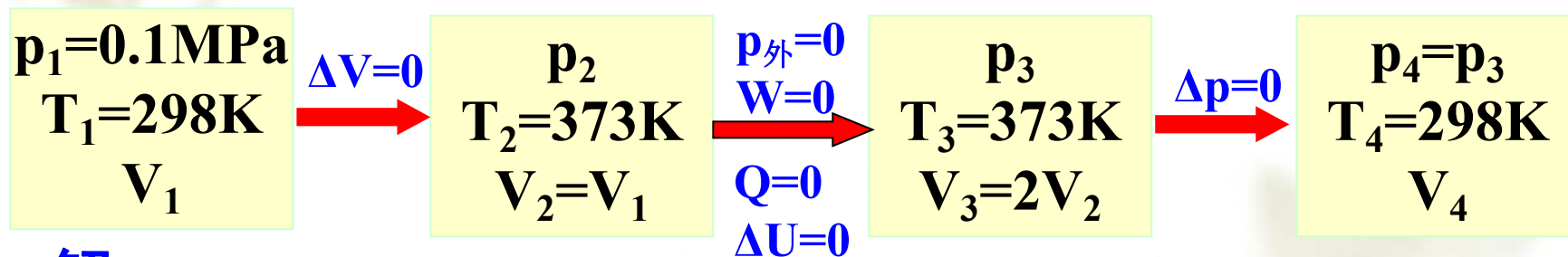


例3 0.1MPa下的1mol双原子分子理想气体连续经历下列几步变化：(a)从25°C恒容加热到100°C；(b)向真空绝热膨胀至体积增大一倍；(c)恒压冷却到25°C；试求总的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 。



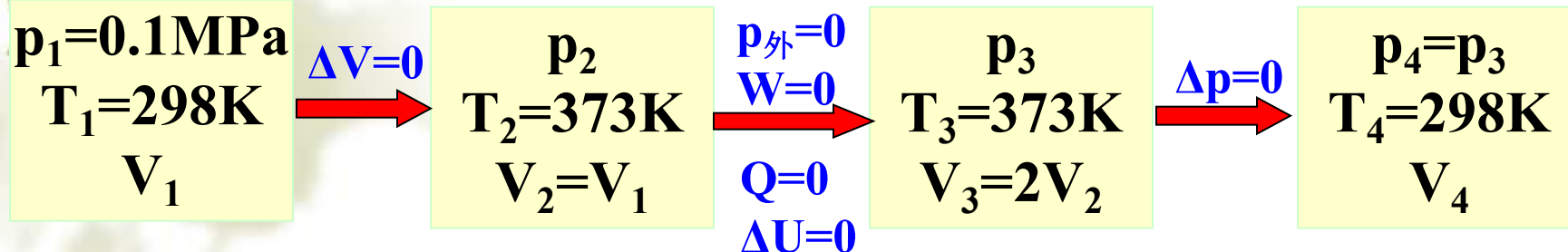
解： $\Delta U = 0$, $\Delta H = 0$

$$\Delta S(a) = nC_{V,m} \ln(T_2 / T_1) = 4.663 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S(b) = nR \ln(V_2 / V_1) = 5.763 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S(c) = nC_{p,m} \ln(T_2 / T_1) = -6.529 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S = (4.663 + 5.763 - 6.529) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 3.897 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$



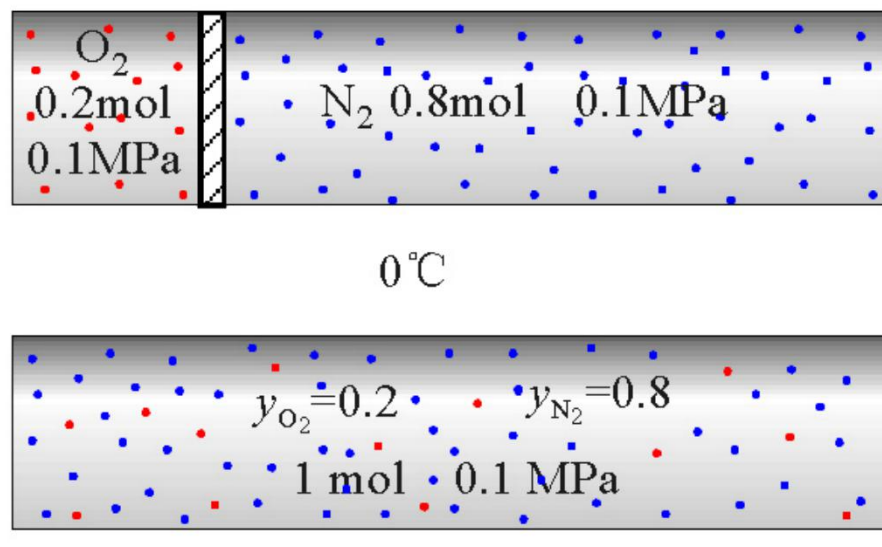
$$p_4 = p_3 = p_2 \frac{V_2}{V_3} = p_2 \frac{V_2}{2V_2} = \frac{p_2}{2} = \frac{T_2}{2T_1} p_1$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{p_1}{p_4} = nR \ln \frac{2T_1}{T_2} = 3.895 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\begin{aligned}
 -Q &= W = W_a + W_b + W_c = 0 + 0 + W_c \\
 &= \Delta U_c - Q_c = \Delta U_c - \Delta H_c = n(C_{V,m} - C_{p,m})(T_4 - T_3) \\
 &= -nR(T_4 - T_3) = 624 \text{ J}
 \end{aligned}$$

4、理想气体混合

例4 如图所示，抽去隔板后，两气体均匀混合。求过程的 ΔS 。并判断可逆性。



解：

$$\Delta S(\text{O}_2) = -n_{\text{O}_2} R \ln(V_{\text{O}_2} / V) = -n_{\text{O}_2} R \ln y_{\text{O}_2} = 2.676 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S(\text{N}_2) = -n_{\text{N}_2} R \ln(V_{\text{N}_2} / V) = -n_{\text{N}_2} R \ln y_{\text{N}_2} = 1.484 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S = \Delta S(\text{O}_2) + \Delta S(\text{N}_2) = 4.160 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$\because \Delta U = 0, W = 0, Q = 0 \therefore$ 为隔离系统，

$\Delta S > 0$, 此过程为自动发生的不 可逆过程

理想气体恒温混合

$$\Delta S = -R \sum n_B \ln y_B$$

上次课主要内容

1. 熵

$$\Delta S = S_B - S_A \stackrel{\text{def}}{=} \int_A^B \frac{\delta Q_r}{T}$$

2. 克劳修斯不等式

$$\Delta S \geq \int_A^B \frac{\delta Q}{T}$$

3. 熵增原理

$$dS(\text{隔离})$$

>0可能发生的不可逆过程

=0平衡（可逆）过程

<0不可能发生的过程

4. 单纯pVT变化的熵变

理想气体

凝聚系统

$$\Delta S = nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\begin{aligned} \Delta S &= nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} \\ &= nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{p_1}{p_2} \\ &= nC_{p,m} \ln \frac{V_2}{V_1} + nC_{V,m} \ln \frac{p_2}{p_1} \end{aligned}$$

§ 3.5 相变过程

1. 可逆相变

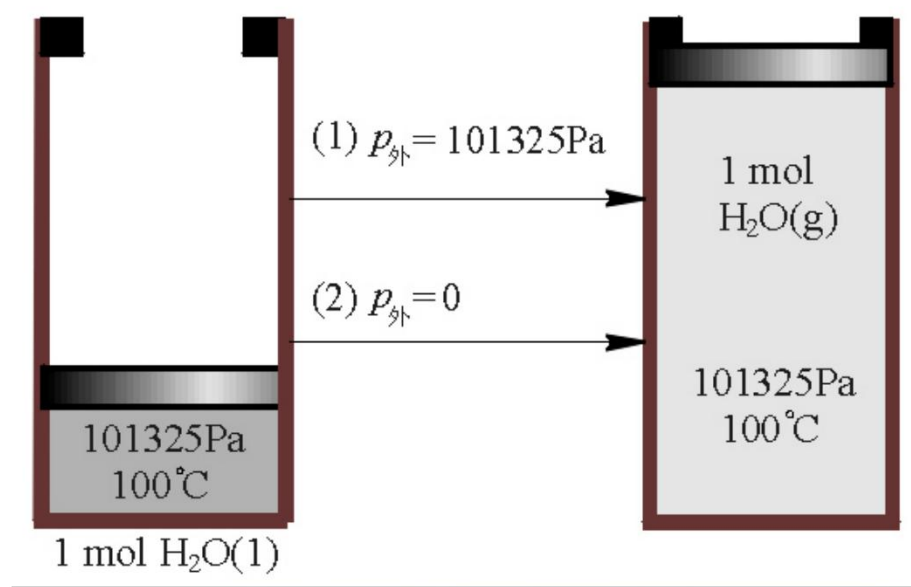
可逆相变—恒温恒压且无限接近平衡条件下进行的相变过程

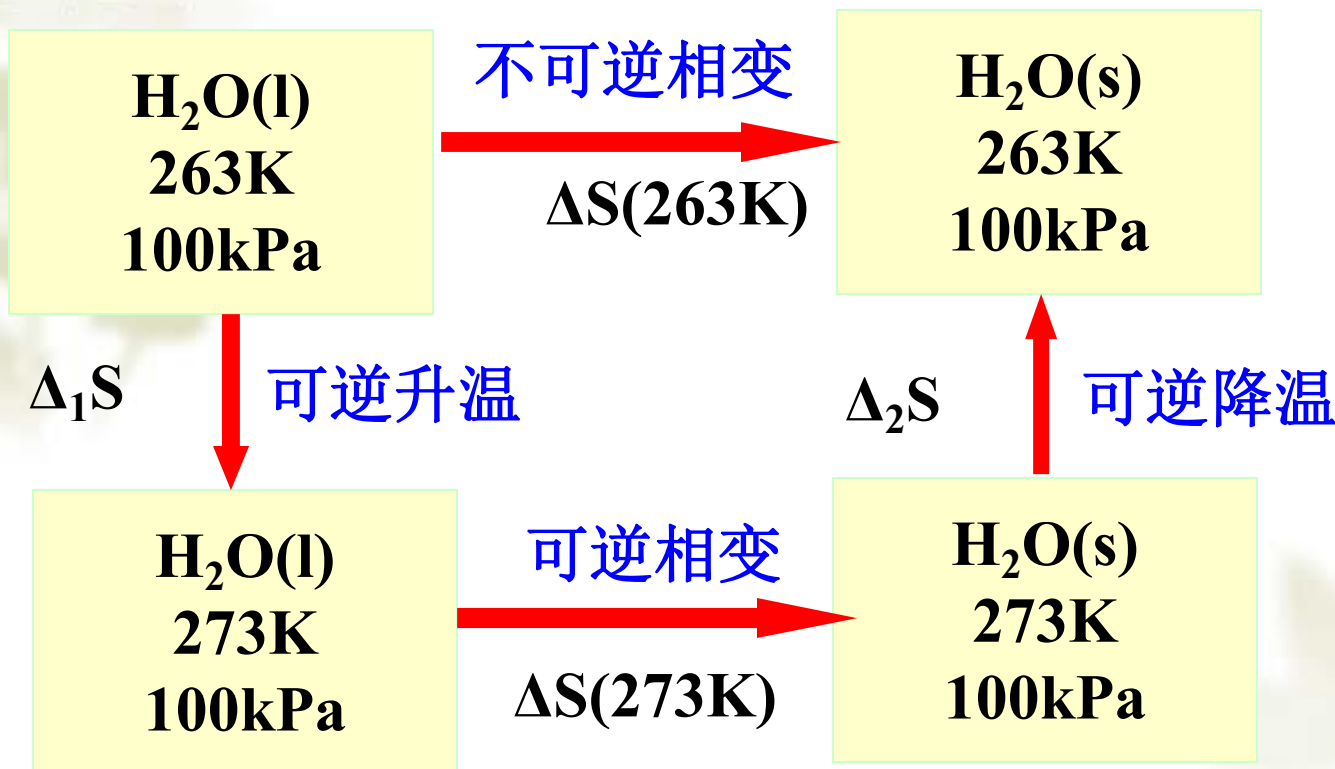
$$\Delta S = \frac{Q_r}{T_{\text{相变}}} = \frac{\Delta H_{\text{相变}}}{T_{\text{相变}}}$$

2. 不可逆相变

在始末态之间设计可逆途径

P121 例3.5.1





$$\Delta_1 S = m C_p(l) \ln \frac{273}{263}$$

$$\Delta_2 S = m C_p(s) \ln \frac{263}{273}$$

$$\Delta S(263K) = \Delta S(273K) + \Delta_1 S + \Delta_2 S$$

$$= \frac{\Delta_{fus} H(273K)}{273K} + m [C_p(s) - C_p(l)] \ln \frac{263}{273} = -1.139 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$$

环境的熵变

$$\Delta S(\text{隔离}) = \Delta S(\text{系统}) + \Delta S(\text{环境})$$

$$\Delta S(\text{环境}) = \int_1^2 \frac{\delta Q_r(\text{环})}{T(\text{环})}$$

将环境看作一个巨大的热源：

$$T(\text{环}) = \text{常数}; \quad Q_r(\text{环}) = \Delta H(\text{环}); \quad Q(\text{环}) = -Q(\text{系})$$

$$\Delta S(\text{环境}) = -\frac{Q(\text{系})}{T(\text{环})}$$

P121 例3.5.1

$$\Delta H(263\text{K}) = \Delta H(273\text{K}) + m\Delta\bar{C}_p\Delta T = -311.46\text{kJ} = Q(\text{系})$$

$$\Delta S(\text{环境}) = -\frac{Q(\text{系})}{T(\text{环})} = 1.184\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S(\text{隔离}) = \Delta S(\text{系统}) + \Delta S(\text{环境}) = 45\text{J} \cdot \text{K}^{-1} > 0$$

ΔS 的计算及利用其判断过程的方向与限度

- 1、计算 ΔS 的基本公式为： $\Delta S = \int \frac{\delta Q_r}{T}$
- 2、对于可逆过程，利用各种基础热力学数据计算其热温商
- 3、对于不可逆过程，则须在始末态之间设计一条可逆途径求其 ΔS
- 4、由多组分物质组成的理想气体系统，可分别求出每种组分之 ΔS ，则系统总的 ΔS 等于各组分 ΔS 之和
- 5、利用 ΔS 判断过程的方向及限度有两种方法：

$$\Delta S \geq \int_A^B \frac{\delta Q}{T}$$

ir 不可逆过程

r 可逆过程

dS (隔离)

>0可能发生的不可逆过程

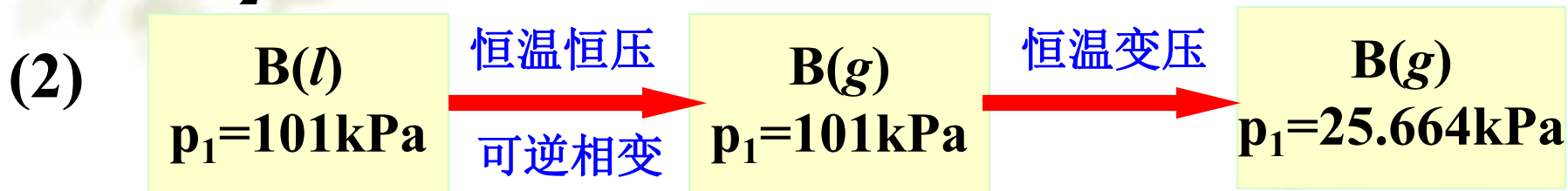
=0平衡（可逆）过程

<0不可能发生的过程

ex3.28 解：设乙醚全部蒸发

$$(1) \quad P_2 = \frac{nRT}{V} = \left(\frac{0.1 \times 8.314 \times 308.66}{10 \times 10^{-3}} \right) \text{Pa} = 25.664 \text{kPa}$$

$P_2 < 101.325 \text{kPa}$ 说明假设合理



$$\Delta H = n \Delta_{\text{vap}} H_m + 0 = 2.5104 \text{kJ}$$

$$\because dV = 0 \quad \therefore W = 0$$

$$\begin{aligned} Q = \Delta U &= \Delta H - \Delta(pV_g - pV_l) \approx \Delta H - pV_g = \Delta H - nRT \\ &= 2.5104 \text{kJ} - 0.1 \times 8.314 \times 308.66 \times 10^{-3} \text{kJ} = 2.2538 \text{kJ} \end{aligned}$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} + nR \ln \frac{p_1}{p_2} = 9.275 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

§ 3.6 热力学第三定律和 化学变过程熵变的计算

熵的物理意义

理想气体恒压过程： $\Delta S = nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$ $T \uparrow, S \uparrow$ 即 $S(\text{高温}) > S(\text{低温})$

理想气体恒温过程： $\Delta S = nR \ln \frac{p_1}{p_2}$ $p \downarrow, S \uparrow$ 即 $S(\text{低压}) > S(\text{高压})$

理想气体恒温混合： $\Delta S = -R \sum n_B \ln y_B > 0$
 $S(\text{混合后}) > S(\text{混合前})$

相变过程：由计算知： $S_g > S_l > S_s$

熵是度量系统无序度的函数

1. Nernst (1906) 热定理

凝聚系统在恒温过程中的熵变，随温度趋于 0 K 而趋于零

$$\lim_{T \rightarrow 0 \text{ K}} \Delta_T S = 0 \text{ (凝聚系统)}$$

对于任意反应 $A + B \rightarrow AB$

在 0K 时 $\Delta_r S(0K) = S_{AB}(0K) - S_A(0K) - S_B(0K) = 0$

在温度为 T 时

$$\Delta_r S(T) = S_{AB}(T) - S_A(T) - S_B(T)$$

$$\begin{aligned} &= \left[S_{AB}(0K) + \int_{0K}^T \left(\frac{\delta Q_r}{T} \right)_{AB} \right] - \left[S_A(0K) + \int_{0K}^T \left(\frac{\delta Q_r}{T} \right)_A \right] - \left[S_B(0K) + \int_{0K}^T \left(\frac{\delta Q_r}{T} \right)_B \right] \\ &= [S_{AB}(0K) - S_A(0K) - S_B(0K)] + \int_{0K}^T \left(\frac{\delta Q_r}{T} \right)_{AB} - \int_{0K}^T \left(\frac{\delta Q_r}{T} \right)_A - \int_{0K}^T \left(\frac{\delta Q_r}{T} \right)_B \end{aligned}$$

2. 热力学第三定律

planck说法: 0K时纯物质凝聚态熵值为零。

修正的planck说法: 0K时纯物质完美晶体的熵值为零。

$$S_m^*(\text{完美晶体}, 0K) = 0$$

完美晶体: 所有质点均处于最低能级, 规则地排列在点阵结构中, 形成一种唯一的排布状态。

COCOCOCOCO... $\longleftrightarrow$ COCOOCCOCO...

3. 规定熵和标准熵

以热力学第三定律为基础, 我们可以求得任何状态下纯物质的相对熵, 称为该物质在指定状态下的**规定熵**. 如果指定状态为标准状态, 则其规定熵称为该物质的**标准熵**

$$\Delta S_B = S_B(T) - S_B(0\text{ K}) = S_B(T)$$

$$S_m^\theta(B, T) = \int_{0\text{ K}}^T \frac{C_{p,m}}{T} dT$$

条件: 纯固体 (完美晶体), $p^\theta = 100\text{ kPa}$, $0\text{ K} \rightarrow T$ 间无相变

求某气体在温度为T时的标准熵

$$\begin{aligned} S_m^\ominus(T) &= S_m^\ominus(0K) + \Delta S_m^\ominus(0K \rightarrow T) \\ &= \int_{0K}^{T_f} \frac{C_{p,m}^\ominus(s)}{T} dT + \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m^\ominus}{T_f} \\ &\quad + \int_{T_f}^{T_b} \frac{C_{p,m}^\ominus(l)}{T} dT + \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus}{T_b} \\ &\quad + \int_{T_b}^T \frac{C_{p,m}^\ominus(g)}{T} dT + \Delta_g^{pg} S_m^\ominus(T) \end{aligned}$$

4. 标准摩尔反应熵的计算

$$\Delta_r S_m^\ominus(T) = \sum_B \nu_B S_m^\ominus(B)$$

5. 标准摩尔反应熵随温度的变化

例: 分别计算298K和423K时甲醇合成反应的标准摩尔反应熵,

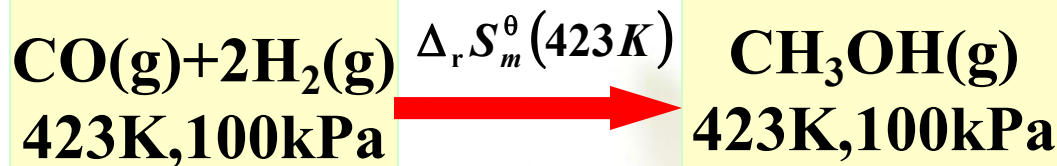
反应方程式为: $\text{CO(g)} + 2\text{H}_2\text{(g)} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH(g)}$

CO(g) 、 $2\text{H}_2\text{(g)}$ 、 $\text{CH}_3\text{OH(g)}$ 的 $C_{p,m}$ 分别为:29.04、29.29、51.25 $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

解:

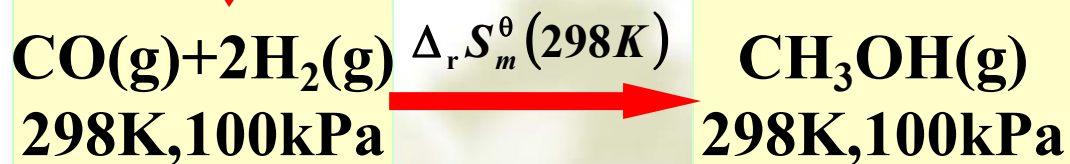
(1)
$$\Delta_r S_m^\theta(298\text{K}) = \sum_B \nu_B S_m^\theta(B)$$

(2)



$$\Delta_r S_m^\theta(423\text{K}) = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta_r S_m^\theta(298\text{K})$$

$$\Delta S_1 + \Delta S_2 = \int_{298\text{K}}^{423\text{K}} \frac{\Delta_r C_{p,m}}{T} dT$$



$$\Delta_r S_m^\theta(T) = \Delta_r S_m^\theta(298\text{K}) + \int_{298\text{K}}^T \frac{\Delta_r C_{p,m}}{T} dT$$

§ 3.7 亥姆霍兹函数和吉布斯函数

1. Helmholtz函数及Gibbs函数

(1) Helmholtz函数

对恒T、恒V、 $W'=0$ 的过程

$$T_{\text{环}} = T_1 = T_2 = T, \quad W' = 0, \quad Q(\text{系}) = \Delta U$$

$$Q(\text{环}) = -Q(\text{系}) = -\Delta U$$

$$\Delta S(\text{系}) + \Delta S(\text{环}) \geq 0 \quad \text{ir}$$

$$\Delta S(\text{系}) + [-\Delta U / T(\text{环})] \geq 0 \quad \text{ir}$$

$$T(\text{环})\Delta S - \Delta U \geq 0 \quad \text{ir}$$

$$T(\text{环})(S_2 - S_1) - (U_2 - U_1) = (T_2 S_2 - T_1 S_1) - (U_2 - U_1)$$

$$\Delta U - \Delta(TS) = \Delta(U - TS) \leq 0 \quad \text{ir}$$

$$A \stackrel{\text{def}}{=} U - TS$$

$$\Delta U - \Delta(TS) = \Delta(U - TS) \leq 0 \quad \begin{matrix} ir \\ r \end{matrix}$$

$$\Delta A \leq 0 \quad \begin{matrix} ir \\ r \end{matrix} \quad \begin{matrix} \text{自发过程} \\ \text{平衡过程} \end{matrix}$$

$$dA \leq 0 \quad \begin{matrix} ir \\ r \end{matrix}$$

在恒温、恒容且非体积功为0的封闭系统中发生的不可逆过程，总是向着A减小的方向进行。

(2)Gibbs函数

对恒T、恒p、 $W'=0$ 的过程

$$T_{\text{环}} = T_1 = T_2 = T, \quad W' = 0, \quad Q(\text{系}) = \Delta H$$

$$Q(\text{环}) = -Q(\text{系}) = -\Delta H$$

$$\Delta S(\text{系}) + \Delta S(\text{环}) \geq 0 \quad \text{ir}$$

$$\Delta S(\text{系}) + [-\Delta H / T(\text{环})] \geq 0 \quad \text{ir}$$

$$T(\text{环})\Delta S - \Delta H \geq 0 \quad \text{ir}$$

$$T(\text{环})(S_2 - S_1) - (H_2 - H_1) = (T_2 S_2 - T_1 S_1) - (H_2 - H_1)$$

$$\Delta H - \Delta(TS) = \Delta(H - TS) \leq 0 \quad \text{ir}$$

$$\begin{aligned}
 G &\stackrel{\text{def}}{=} H - TS \\
 &= U + pV - TS \\
 &= A + pV
 \end{aligned}$$

$$\Delta H - \Delta(TS) = \Delta(H - TS) \leq 0 \quad \text{ir}$$

$$\Delta G \leq 0 \quad \text{ir} \quad \begin{array}{l} \text{自发过程} \\ \text{平衡过程} \end{array}$$

$$dG \leq 0 \quad \text{ir}$$

在恒温、恒压且非体积功为0的封闭系统中发生的不可逆过程，总是向着G减小的方向进行。

上次课主要内容

1. 相变过程熵的计算

可逆相变

不可逆相变

$$\Delta S = \frac{Q_r}{T_{\text{相变}}} = \frac{\Delta H_{\text{相变}}}{T_{\text{相变}}}$$

在始末态之间设计可逆途径

2. 环境的熵变

$$\Delta S(\text{环境}) = -\frac{Q(\text{系})}{T(\text{环})}$$

3. 熵的物理意义

熵是度量系统无序度的函数

4. 热力学第三定律

$$S_m^*(\text{完美晶体}, 0K) = 0$$

5. 标准摩尔反应熵的计算

$$\Delta_r S_m^\theta(T) = \sum_B \nu_B S_m^\theta(B)$$

6. 标准摩尔反应熵随温度的变化

$$\Delta_r S_m^\theta(T) = \Delta_r S_m^\theta(298K) + \int_{298K}^T \frac{\Delta_r C_{p,m}}{T} dT$$