

- 作业

- **3.12, 3.14, 3.18, 3.23, 3.25, 3.32**

卡诺循环 $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$



可逆循环过程 $\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} = 0$

不可逆循环过程 $\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} < 0$

熵

$$S = \int \frac{\delta Q_r}{T}$$

$$dS = \frac{\delta Q_r}{T}$$

$$\Delta S = \int_A^B \frac{\delta Q_r}{T}$$

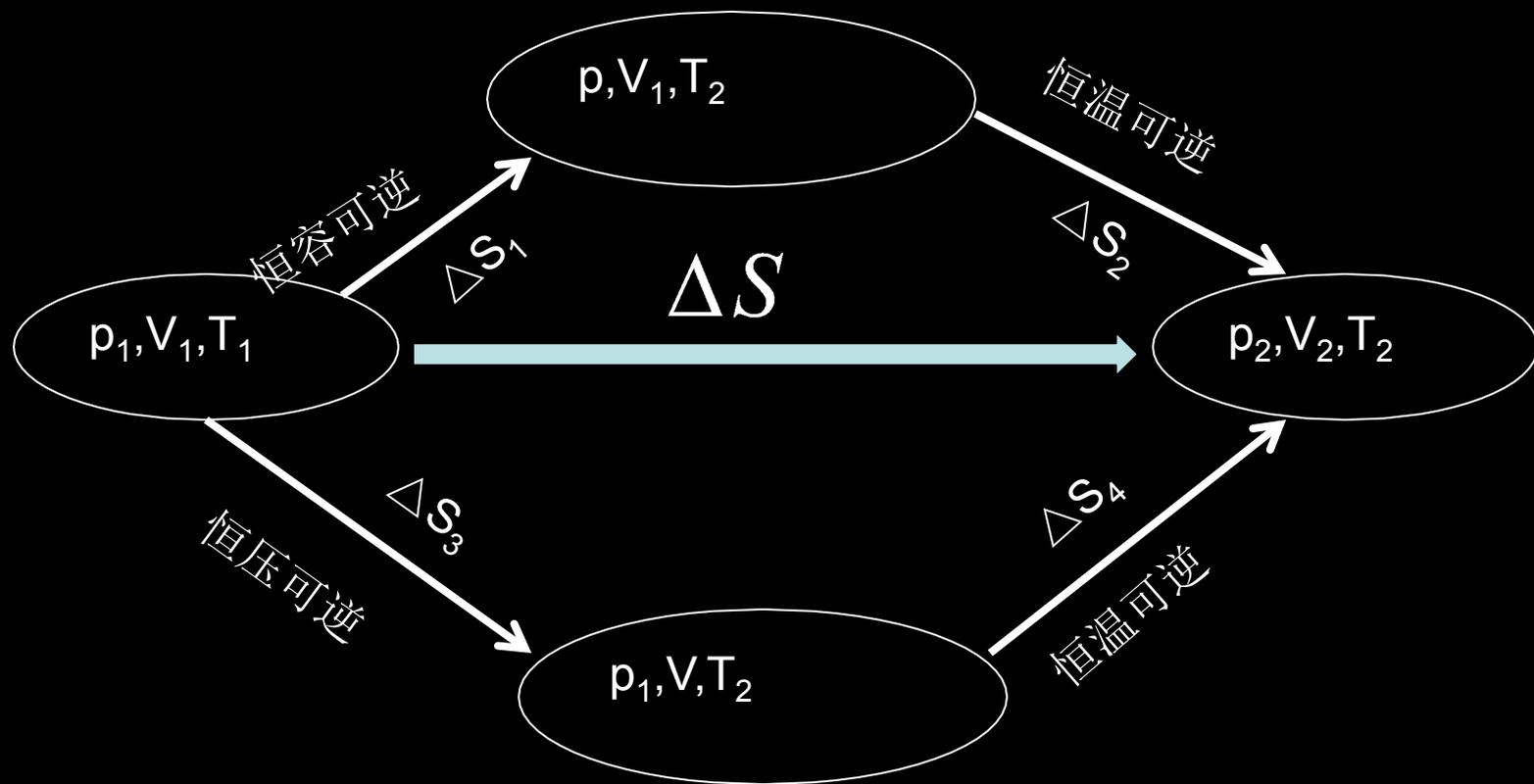
$$\Delta S \geq \sum \frac{\delta Q}{T} \left(\begin{array}{l} > \text{不可逆} \\ = \text{可逆} \end{array} \right)$$

根据此式可判断过程的方向

熵增原理：在绝热条件下，系统发生不可逆过程时，其熵值增大；系统发生可逆过程时，其熵值不变；不可能发生熵值减小的过程。

$$\Delta S_{iso} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{amb} \geq 0 \quad \left(\begin{array}{l} > \text{不可逆} \\ = \text{可逆} \end{array} \right)$$

熵值的计算(简单pVT变化)



$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V dT}{T}$$

$$dU = \delta Q + \delta W$$

$$\delta W = 0 \quad dU = \delta Q + \delta W$$

$$dU = C_V dT = 0$$

$$\delta Q = -\delta W = pdV$$

$$\Delta S_2 = \int_{V_1}^{V_2} pdV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT_2}{V} dV$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

$$dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - pdV$$

$$dp = 0 \text{ 时}$$

$$\Delta S_3 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T}$$

$$\delta Q = dU + pdV = d(U + pV) = dH$$

$$dH = C_p dT$$

$$\Delta S_4 = \int_{V_1}^{V_2} pdV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT_2}{V} dV$$

$$dU = \delta Q + \delta W$$

$$dU = 0$$

$$\Delta S = \Delta S_3 + \Delta S_4$$

$$\delta Q = -\delta W = pdV$$

$$dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - pdV$$

$$\delta Q = dU + pdV$$

$$\frac{\delta Q}{T} = \frac{dU}{T} + \frac{pdV}{T} = \frac{C_V dT}{T} + \frac{nR}{V} dV$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V dT}{T} + \int_{V_1}^{V_2} \frac{nR dV}{V}$$

- 纯理想气体 A、B 的等温等压混合熵：

$$\Delta S_{mix} = -R (n_A \ln x_A + n_B \ln x_B)$$

$$\Delta U = 0$$

T, p, V_A	T, p, V_B
-------------	-------------

$$Q = -W_A - W_B$$

$$= \int_{V_A}^{V_A+V_B} p_A dV + \int_{V_B}^{V_A+V_B} p_B dV$$

$$= -n_A RT \ln \frac{V_A}{V_A + V_B} - n_B RT \ln \frac{V_B}{V_A + V_B}$$

$$= -n_A RT \ln x_A - n_B RT \ln x_B$$

$$\Delta S = \frac{Q_r}{T} = -n_A R \ln x_A - n_B R \ln x_B$$

1 mol 理想气体完成从 V_1, p_1 到 V_2, p_2 的过程后, 其熵变应如何计算?

A. 无公式可算

B. $\Delta S = C_{p,m} \ln \frac{V_2}{V_1} + C_{v,m} \ln \frac{p_2}{p_1}$

C. $\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1}$

D. $\Delta S = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}} \ln \frac{p_2}{p_1}$

恒温下, 将压力为 p 的 0.8 mol 氮气和压力为 p 的 0.2 mol 氧气混合为压力为 p 的混合气。若设氮气和氧气均为理想气体, 则其熵变应为何值? $\Delta S_{mix} = -R(n_A \ln x_A + n_B \ln x_B)$

A. $\Delta S = 0$

B. $\Delta S = 0.4184 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

C. $\Delta S = 0.8368 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

D. $\Delta S = 4.184 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

E. $\Delta S = 8.368 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

在298K, p^θ 下, 1mol双原子理想气体经下列过程膨胀到体积增大一倍, 求各过程的 ΔS :

(1)恒温自由膨胀;

(2)抗恒外压力($p_{\text{外}}=p_2$)恒温膨胀;

(3)恒温可逆膨胀;

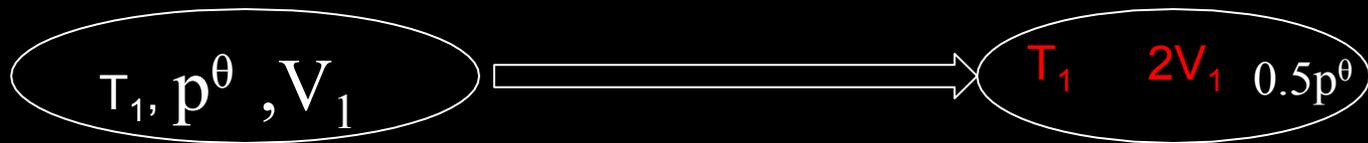
(4)绝热自由膨胀;

(5)绝热可逆膨胀;

(6)反抗0.1 p^θ 外压力绝热膨胀;

(7)在 p^θ 下加热。

$$\Delta S \neq \frac{Q}{T}$$
$$\Delta S = \frac{Q_r}{T}$$
$$\int \frac{\delta Q_r}{T}$$



$$dU = \delta Q - pdV = 0$$

$$dS = \frac{\delta Q_r}{T} \quad \Delta S = \int_{V_1}^{V_2} \frac{pdV}{T} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRdV}{V} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

(5) 绝热可逆 $\Delta S = \frac{Q_r}{T} = 0$

(6) $\Delta U = Q + W = W$

$$nC_{V,m}(T_2 - T_1) = -0.1p^\theta(2V_1 - V_1) = -0.1p^\theta V_1 = -0.1nRT_1$$

$$T_2 = 286K$$

熵的物理意义

系统的熵是系统分子混乱程度（无序度）的度量。

根据概率理论，对于由大量质点构成的热力学宏观系统，其质点混乱程度愈高，所对应的宏观状态几率愈大。

$$S = k \ln \Omega$$



微观状态数

一个由气相变为凝聚相的化学反应在恒温恒容下自发进行。问下列各组答案中,哪一个正确?

- 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. $\Delta S_{\text{体}} > 0, \Delta S_{\text{环}} = 0$
E. $\Delta S_{\text{体}} > 0, \Delta S_{\text{环}} > 0$ F. $\Delta S_{\text{体}} < 0, \Delta S_{\text{环}} < 0$

在 101 kPa 和 -5°C 时,冰变为水,其熵值应如何变化?

- A.** $\Delta S_{\text{体}} > 0$ B. $\Delta S_{\text{体}} < 0$ C. $\Delta S_{\text{体}} = 0$

在 1.01×10^2 kPa 下, 90°C 的液态水汽化为 90°C 的水蒸汽,体系的熵值将如何变化?

- A.** $\Delta S_{\text{体}} > 0$ B. $\Delta S_{\text{体}} < 0$
C. $\Delta S_{\text{体}} = 0$ D. $\Delta S_{\text{体}}$ 的值不定

在本题的变化中,环境的熵值将如何变化?

- A. $\Delta S_{\text{环}} > 0$ **B.** $\Delta S_{\text{环}} < 0$
C. $\Delta S_{\text{环}} = 0$ D. $\Delta S_{\text{环}}$ 的值不定

相变过程熵变的计算

➤ 可逆相变

平衡条件下的相变，即为可逆相变。

（在无限接近相平衡的条件下进行的相变化，称为可逆相变化。）

如水在 373.15K 时的饱和蒸汽压为 101.325kPa ，那么 373.15K 、 101.325kPa 的水就与同样温度、压力下的水蒸气处于平衡状态。

若水蒸气的压力减小了无限小，会导致水的蒸发。

若温度降低了无限小，会导致水蒸气的凝聚，都会发生可逆相变化。

一般的相变焓都是在恒温恒压和相平衡条件下相变过程的热。

所以相变焓就是相变过程的可逆热 Q ，可逆相变的熵变为：

$$\Delta_{\alpha}^{\beta} S = \frac{\Delta_{\alpha}^{\beta} H}{T} \quad \left(B_{(\alpha)} \xrightarrow{p, T} B_{(\beta)} \right)$$

相变焓可由实验测定

测量 $\Delta_{\alpha}^{\beta} H$ 的理论根据是后面将要介绍的 *Clausius – Clapeyron* 方程。

不可逆相变

凡不是在无限接近平衡的条件下进行的相变过程，均为不可逆相变化。

由于
$$dS = \frac{\delta Q_r}{T}$$

所以计算不可逆相变化的 ΔS 应在初末态间假设一条任意的可逆途径。

所有过程熵变之和就等于始末态间的熵变。

例题1

已知在常压下水的沸点为 100°C ，液态水的摩尔恒压热容为 $C_{p,m}=75.20\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，汽态水的恒压摩尔热容为 $C_{p,m}=33.57\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，汽化焓为 $\Delta_{\text{vap}}H_m=40.67\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。求下列过程的 ΔS 。

(1) $1\text{mol } 100^{\circ}\text{C}$ 液态水在 101.325kPa 条件下汽化为 100°C ， 101.325kPa 的水蒸汽。

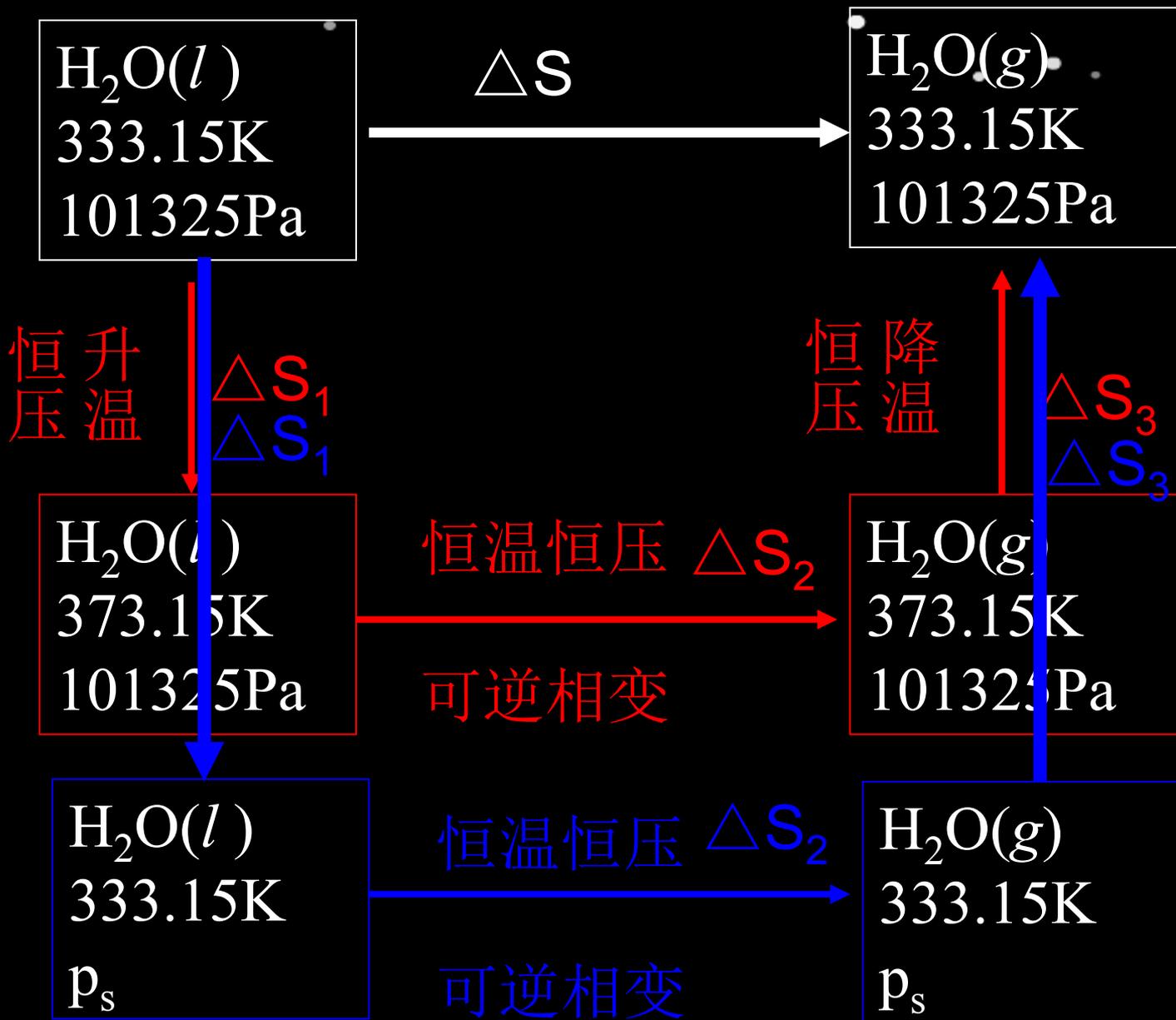
(2) $1\text{mol } 60^{\circ}\text{C}$ 液态水在 101.325kPa 条件下汽化为 60°C ， 101.325kPa 的水蒸汽。

解:

(1) 该过程为可逆相变过程

$$\begin{aligned}\Delta S &= \frac{Q_r}{T} = \frac{n\Delta_{\text{vap}}H_m}{T} \\ &= \frac{40.67 \times 10^3}{373.15} = 108.991 \text{ J.K}^{-1}\end{aligned}$$

(2) 该过程为恒温恒压下不可逆相变过程，设计如下可逆途径计算其熵变。



$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$$

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{p,m}(H_2O, l)dT}{T} = 75.2 \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$= 75.2 \ln \frac{373.15}{333.15} = 8.528 J.K^{-1}$$

$$\Delta S_2 = \frac{Q_r}{T} = \frac{n\Delta_{vap}H_m}{T} = 108.991 J.K^{-1}$$

$$\Delta S_3 = \int_{T_2}^{T_1} \frac{nC_{p,m}(H_2O, g)dT}{T} = 33.57 \ln \frac{T_1}{T_2}$$

$$= 33.57 \ln \frac{333.15}{373.15} = -3.806 J.K^{-1}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 113.7 J.K^{-1}$$



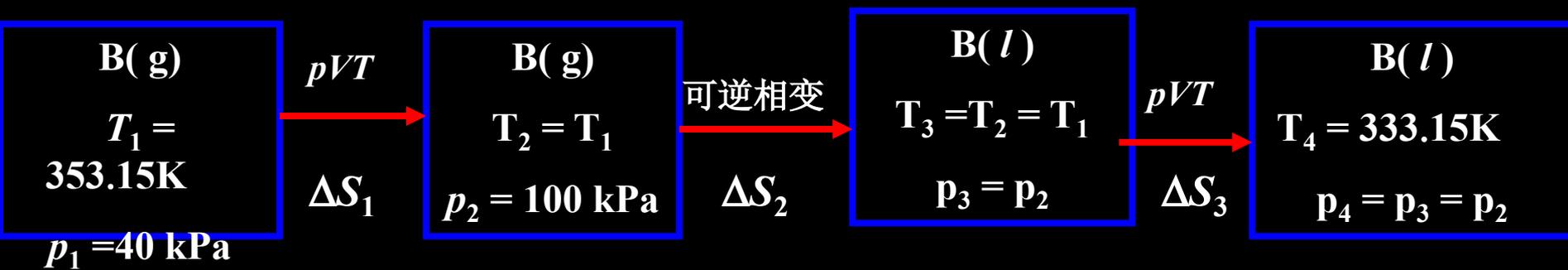
例2

已知： 纯 $B(l)$ 在 100 kPa 下， 80°C 时沸腾，其摩尔汽化焓 $\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}} = 30878\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

B 液体的定压摩尔热容 $C_{p,\text{m}} = 142.7$

现将 1 mol 、 40 kPa 的 $B(g)$ 在定温 80°C 的条件下压缩成 100 kPa 的 $B(l)$ ，然后再定压降温至 60°C 。

求此过程的 ΔS 。设 $B(g)$ 为理想气体。



$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$$

$$= nR \ln(p_1 / p_2) + n(-\Delta_{\text{vap}} H_m) / T_2 + nC_{p,m} \ln(T_4 / T_3)$$

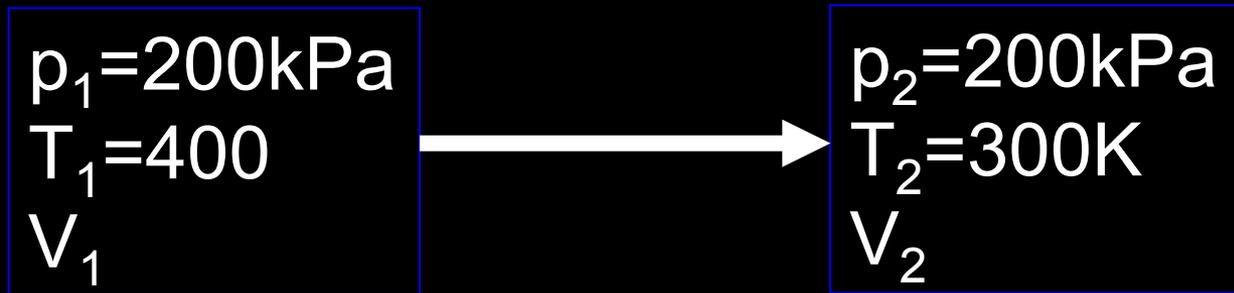
$$= \{8.315 \ln 0.4 + (-30878 / 353.15)$$

$$+ 142.7 \ln(333.15 / 353.15)\} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= -103.4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

例3 5 mol理想气体 ($C_{p,m} = 29.10 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)，由始态400 K，200 kPa定压冷却到300 K，试计算过程的 Q ， W ， ΔU ， ΔH 及 ΔS 。

解：题给过程可以表示为



$$Q = \Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = 5 \times 29.10 \times (300 - 400) = -14550 \text{ J}$$

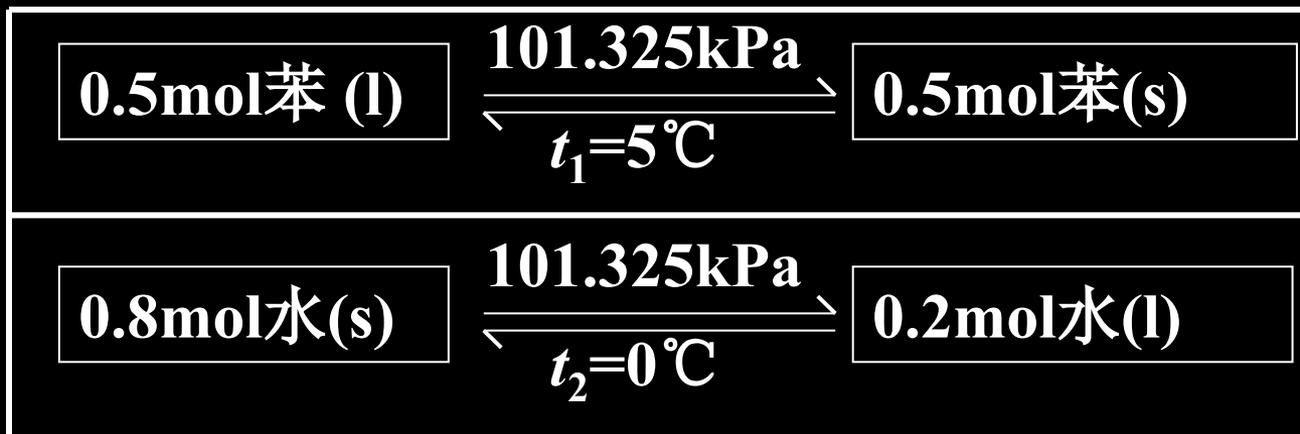
$$\Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = n(C_{p,m} - R)(T_2 - T_1) = -10392.5 \text{ J}$$

$$W = \Delta U - Q = 4157.5 \text{ J}$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{p,m} dT}{T} = nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} = -41.858 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$$

例4 有两个容器用同一个绝热套围着，有一个容器内有0.5mol液态苯与0.5mol固态苯成平衡。在另一个容器内有0.8mol冰与0.2mol水成平衡。

求两容器互相接触达平衡后的 ΔS 。



已知常压下，苯的熔点为 5°C ，冰的熔点为 0°C 。
 固态苯的热容为： $122.59\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。固态苯的熔化热为： $9916\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 冰的熔化热为： $6004\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
 水的热容 $75.52\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

解： 分析： 终态情况如何？ 即：

冰是否完全熔化？

苯是否完全凝固？

终态的温度是多少？

解决这些问题是解本题的关键。

现用能量衡算解决这些问题。

(1) 0.8mol 0°C 的冰完全融化的焓变（即需要吸热）为：

$$\begin{aligned}\Delta H_1 &= n\Delta_s^l H_m^\ominus (H_2O, s \rightarrow l) \\ &= 0.8 \times 6004 = 4803.2 J\end{aligned}$$

(2) 0.5 mol 5 °C 的液态苯完全凝结成固态的苯，其焓变（即要放出热量）为：

$$\begin{aligned}\Delta H_2 &= -n\Delta_l^s H_m^\ominus (\text{苯}, l \rightarrow s) \\ &= -0.5 \times 9916 = -4958 J\end{aligned}$$

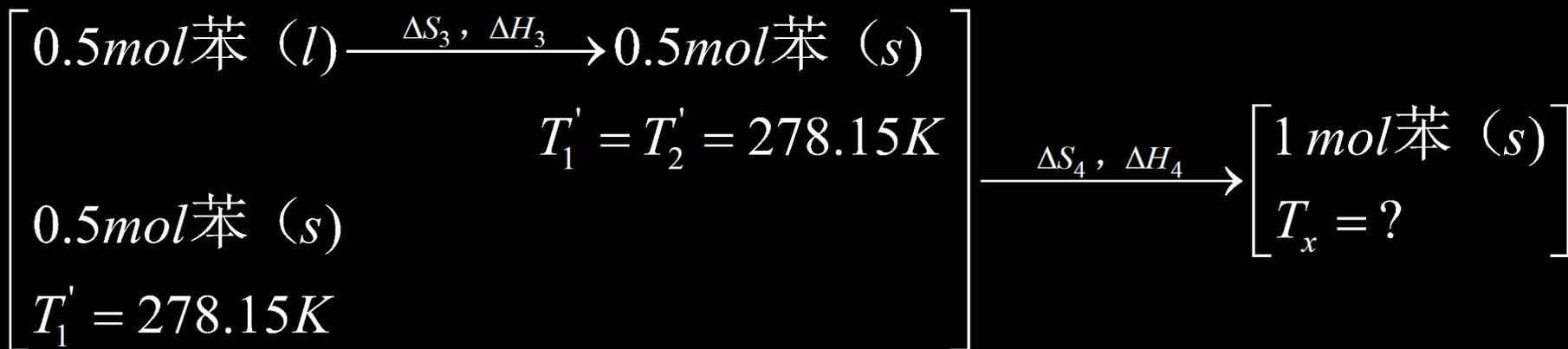
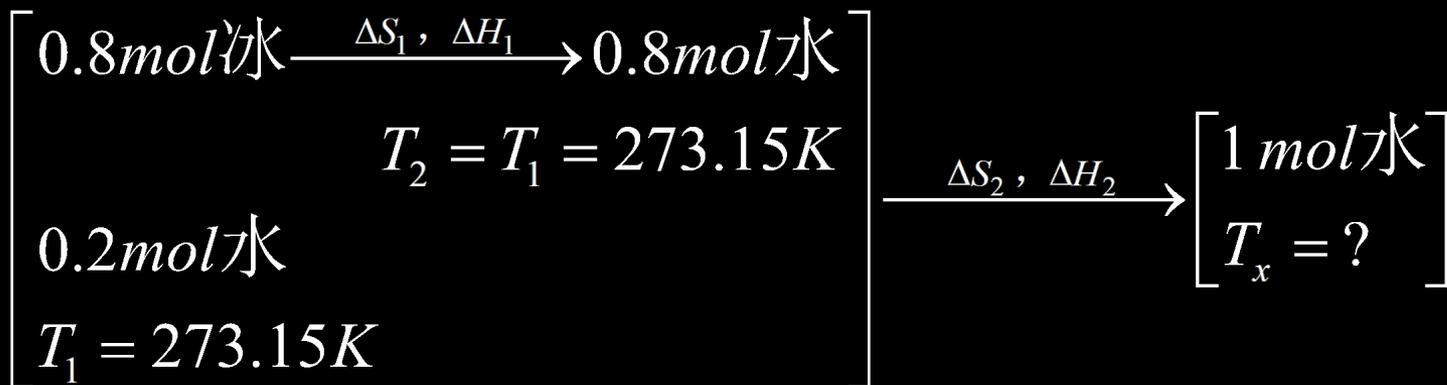
根据上述计算结果， 0.5 mol $5.^\circ\text{C}$ 的液态苯完全凝结成固态的苯，其焓变的绝对值大于 0.8 mol 0°C 的冰完全融化的焓变。

因此，系统达到平衡时，冰全部融化成水，液态苯全部凝固成固态苯。

但终态温度仍然未知，如何求解？

计算终态温度 $T_x = ?$

题给过程可以表示为



因为整个系统绝热

所以 $Q = \Delta H_{\text{总}} = 0$

即

$$\Delta H_{\text{总}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 = 0 \quad (1)$$

$$\Delta H_1 = n\Delta_s^l H_m^\ominus (H_2O, s \rightarrow l) = 0.8 \times 6004 = 4803.2 J$$

$$\Delta H_2 = nC_{p,m} (H_2O, l)(T_x - 273.15) = 75.52T_x - 20629$$

$$\Delta H_3 = n\Delta_l^s H_m^\ominus (\text{苯}, s) = -0.5 \times 9658 = -4958 J$$

$$\Delta H_4 = nC_{p,m} (\text{苯}, l \rightarrow s)(T_x - 278.15) = 122.59T_x - 34098$$

将 ΔH_1 、 ΔH_2 、 ΔH_3 、 ΔH_4 代入 (1) 式, 解出

$$T_x = 277.03K = 3.88\text{ }^\circ\text{C}$$

计算 ΔS

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4$$

$$\Delta S_1 = \frac{n\Delta_s^l H_m^\ominus (H_2O, s \rightarrow l)}{T}$$

$$\Delta S_2 = nC_{p,m} (H_2O, l) \ln \frac{T_x}{T_1}$$

$$\Delta S_3 = \frac{n\Delta_s^l H_m^\ominus (\text{苯}, l \rightarrow s)}{T}$$

$$\Delta S_4 = nC_{p,m} (\text{苯}, s) \ln \frac{T_x}{T_1}$$



例题 5. 计算 2 mol 镉从 25°C 加热至 727°C 的熵变化。

已知：镉的**正常**熔点为 321°C，

$$\Delta_{\text{fus}}H_{\text{m}} = 6108.64 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}。$$

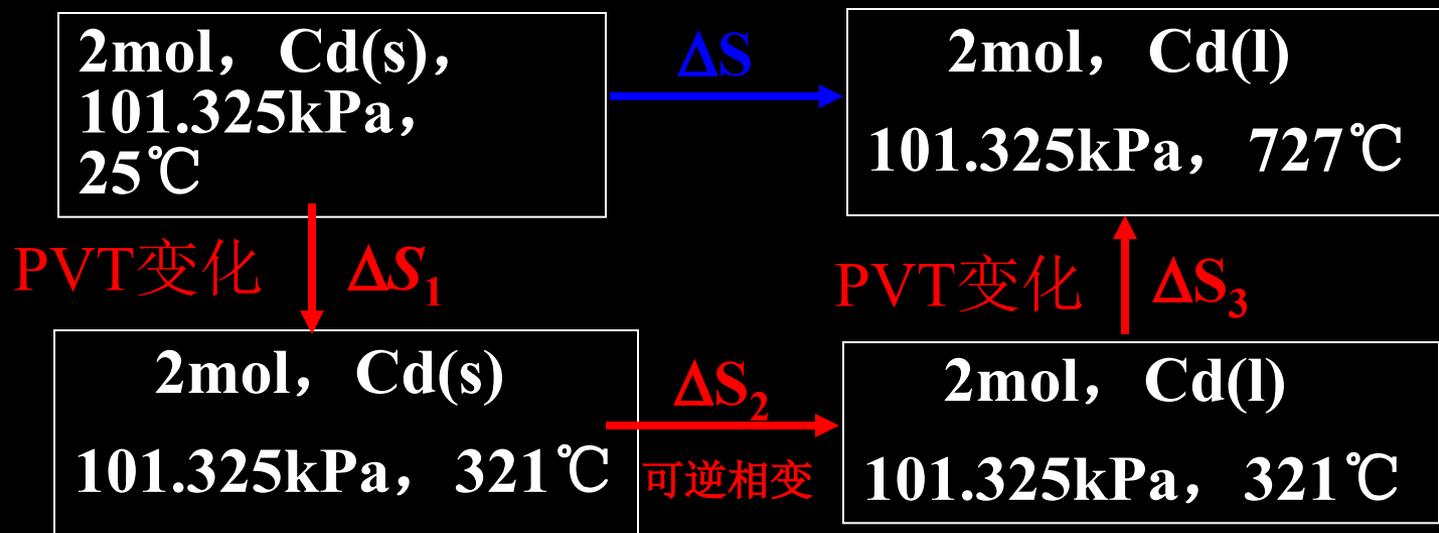
相对原子质量为 112.4，

$$C_{p,\text{m}}(\text{Cd}, \text{l}) = 29.71 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

,

$$C_{p,\text{m}}(\text{Cd}, \text{s}) = (22.48 + 10.318$$

解：在25~727℃的温度区间，金属镉将发生熔化现象，可设计如下过程：



$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{p,m}(s)dT}{T} = \int_{298\text{K}}^{594\text{K}} 2(22.84 + 10.318 \times 10^{-3} T/\text{K}) dT \text{ J K}^{-1} = 37.61 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta S_2 = \frac{Q_R}{T} = \frac{2 \times 6108.64 \text{ J}}{594 \text{ K}} = 20.56 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta S_3 = \int_{594\text{K}}^{1000\text{K}} \frac{nC_{p,m}(l)dT}{T} = \int_{594\text{K}}^{1000\text{K}} 2 \times 29.71 \frac{dT}{T} \text{ J K}^{-1} = 30.94 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 89.11 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

热力学第三定律及化学反应的熵变

热力学第三定律的作用

热力学第三定律主要是为了确定计算熵值的标准，对化学反应平衡计算极为重要。同时可以对熵的物理意义有一个初步的理解。

总结出热力学第三定律的经过。

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/608050076113006122>