

## 计算题及解答

**例 1** 设某锅炉周围空气的温度为 293K，问：（1）向锅炉中 373K 的水供应 1000J 的热，能做出的最大功是多少？（2）若使用高压蒸汽，使锅炉温度提高到 423K，可以做出多少功？

**解**（1） $T_1 = 293\text{K}$ ， $T_2 = 373\text{K}$

$$\text{热机效率 } \eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2} = \frac{373 - 293}{373} = 21.44\%$$

$$W = -Q_2\eta = (-1000 \times 21.44\%)\text{J} = -214.4\text{J}$$

（2）若  $T_2 = 423\text{K}$ ，则热机效率为

$$\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2} = \frac{423 - 293}{423} = 30.73\%$$

$$W = -Q_2\eta = (-1000 \times 30.73\%)\text{J} = -307.3\text{J}$$

**【点评】**由本题计算结果可以看出，提高高温热源的温度，热机效率和对外做功增加。然而由于热机在实际工作时为不可逆热机，其实际工作效率远低于可逆热机的效率，为此，现代蒸气机采用高压过热蒸气，可使高温热源温度提高到  $T_2 = 823\text{K}$ ，而低温热源使用冷凝器可使温度降至  $T_1 = 283\text{K}$ ，此时蒸气机的理论最大效率为  $\eta_R = 65\%$ ，而实际工作效率仅为 25%~30%。以柴油为燃料的内燃发动机，其实际工作效率不超过 40%，而飞机的喷气发动机其实际工作效率为 50%~60%。

**例 2** 求下列过程的熵变：（1）1mol  $\text{O}_2$  在 298K 等温膨胀至压力为原来的 1/10 倍；（2）1mol He 在恒压条件下由 300K 加热到 600K；（3）5mol  $\text{N}_2$  在恒容条件下由 448K 冷却到 298K。设气体均可视为理想气体。

**解**（1）对理想气体的等温过程

$$\Delta S = nR \ln \frac{p_1}{p_2} = (1 \times 8.314 \ln 10)\text{J} \cdot \text{K}^{-1} = 19.1\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

（2）对单原子理想气体  $C_{p,m} = \frac{5}{2}R$ ，其恒压过程的熵变为

$$\Delta S = nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} = \left( 1 \times \frac{5}{2} \times 8.314 \ln \frac{600}{300} \right)\text{J} \cdot \text{K}^{-1} = 14.4\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

（3）对双原子理想气体  $C_{v,m} = \frac{5}{2}R$ ，其恒容过程的熵变为

$$\Delta S = nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} = \left( 5 \times \frac{5}{2} \times 8.314 \ln \frac{298}{448} \right) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} = -42.4 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

**【点评】** 本题所列举的理想气体等温过程、恒压过程、恒容过程的熵变计算，是熵变计算中最简单和最基本的内容，对于一些复杂过程，往往是由这些简单过程组合而成，因此熟练掌握这些简单过程的熵变计算尤为重要。另外，从本题的计算结果可知，系统的体积增大或温度升高，系统的熵增加，这一点也可以从熵的统计意义 ( $S = k \ln \Omega$ ) 作出定性的说明。

**例 3** 2mol 某单原子分子理想气体从始态 273K、 $p^\theta$ ，经一绝热压缩过程至终态 546K、 $4 p^\theta$ 。

试计算  $\Delta S$ ，并判断此过程是否可逆？

**解** 对于理想气体任意状态变化过程，其熵变为

$$\begin{aligned} \Delta S &= nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{p_1}{p_2} \\ &= \left( 2 \times \frac{5}{2} \times 8.314 \ln \frac{546}{273} + 2 \times 8.314 \ln \frac{1}{4} \right) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 5.76 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

因为此过程为绝热过程，且  $\Delta S > 0$ ，所以此过程是一不可逆过程。

**【点评】** 对于理想气体的任意状态变化过程，只要始终状态确定，即可计算熵变。如果本题给出系统始终态是  $(T, V)$  或  $(p, V)$ ，则可以分别按下式计算

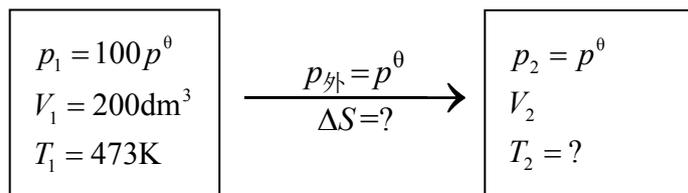
$$\Delta S = nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{或} \quad \Delta S = nC_{p,m} \ln \frac{V_2}{V_1} + nC_{V,m} \ln \frac{p_2}{p_1}$$

**例 4**  $\text{N}_2$  从始态 ( $100 p^\theta, 473\text{K}, 200\text{dm}^3$ ) 反抗外压  $p^\theta$  作绝热膨胀，直至最终压力与外压相等。计算  $\text{N}_2$  在该过程中的熵变，设  $\text{N}_2$  为理想气体。

**解**  $\text{N}_2$  的物质的量  $n$

$$n = \frac{p_1 V_1}{RT_1} = \frac{100 \times 10^5 \times 200 \times 10^{-3}}{8.314 \times 473} \text{mol} = 508.6 \text{mol}$$

此过程示意图如下所示



先计算终态温度  $T_2$

对绝热过程，不论是可逆还是不可逆过程，均有  $\Delta U = W$ ，其中

$$\Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1)$$

$$W = p_{\text{外}}(V_1 - V_2) = p^\theta \left( \frac{nRT_1}{100p^\theta} - \frac{nRT_2}{p^\theta} \right) = nR \left( \frac{T_1}{100} - T_2 \right)$$

所以

$$nC_{V,m}(T_2 - T_1) = nR \left( \frac{T_1}{100} - T_2 \right)$$

$$\frac{5}{2}R(T_2 - 473\text{K}) = R \left( \frac{473}{100}\text{K} - T_2 \right)$$

$$T_2 = 339.2\text{K}$$

始终状态确定后，即可计算过程的熵变  $\Delta S$

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta S_1 + \Delta S_2 = nR \ln \frac{p_1}{p_2} + nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} \\ &= \left( 508.6 \times 8.314 \ln \frac{100}{1} + 508.6 \times \frac{7}{2} \times 8.314 \ln \frac{339.2}{473} \right) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 14560 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

**【点评】**本题为绝热不可逆过程，计算熵变需设计一可逆过程，但此过程不能是单一的绝热可逆过程，原因在于从同一始态出发经绝热可逆与绝热不可逆过程不能到达同一终态。本题也可以设计成（绝热可逆+等压变温）两步可逆过程。在确定终态温度  $T_2 = 339.2\text{K}$  之后，利用绝热可逆过程方程

$$(100p^\theta)^{1-\frac{7}{5}} (473\text{K})^{\frac{7}{5}} = (p^\theta)^{1-\frac{7}{5}} (T')^{\frac{7}{5}}$$

求出经绝热可逆膨胀至终态压力  $p^\theta$  时的温度  $T' = 126.9\text{K}$ ，再计算熵变

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta S_1 + \Delta S_2 = 0 + nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T'} \\ &= \left( 508.6 \times \frac{7}{2} \times 8.314 \ln \frac{339.2}{126.9} \right) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 14560 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

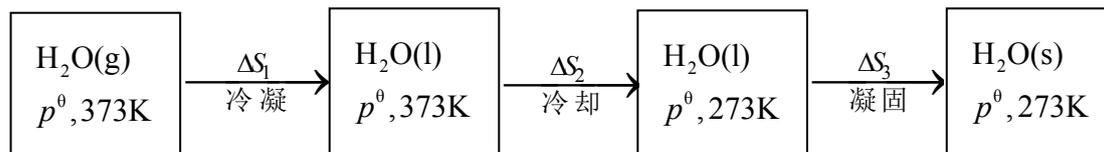
计算结果相同。

**例 5** 在  $p^\theta$  下，使 1mol 水蒸气在 373K 冷凝成液态水，再把水冷却到 273K 并凝结成冰。求

全部过程中水的熵变。设液态水的平均热容为  $75.68 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，水在沸点时的蒸发焓和

凝固点时的凝固焓分别为  $40.63\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  和  $-6.04\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

解 此过程的示意图如下所示：



各步骤的熵变分别为：

$$\Delta S_1 = -\frac{n\Delta_{\text{vap}}H_m^\theta}{T_1} = -\left(\frac{40.63 \times 10^3}{373}\right)\text{J}\cdot\text{K}^{-1} = -108.9\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_2 = nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} = \left(75.68 \ln \frac{273}{373}\right)\text{J}\cdot\text{K}^{-1} = -23.6\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_3 = -\frac{n\Delta_{\text{fus}}H_m^\theta}{T_2} = \left(-\frac{6040}{273}\right)\text{J}\cdot\text{K}^{-1} = -22.1\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

总过程的熵变为

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = (-108.9 - 23.6 - 22.1)\text{J}\cdot\text{K}^{-1} = -154.6\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

【点评】正常沸点下的水蒸气变为正常凝固点下的冰，需设计上述三个步骤（(1) 凝结+ (2) 降温+ (3) 凝固），其中 (1) 和 (3) 二步为可逆相变过程，应用  $\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$  即可，步骤 (2)

为等压变温过程，需用  $\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{p,m}}{T} dT$  公式计算。另外，从上述各步计算结果可以看出，

$S_m^\theta(\text{g})$ 、 $S_m^\theta(\text{l})$ 、 $S_m^\theta(\text{s})$  三者相差的大小。

例 6 两块相同质量的同种金属，温度分别为  $T_1$  和  $T_2$ ，将两块金属放在一起，使其达到相同

温度，并假设热没有散失。试证明系统的熵变为  $\Delta S = C_p \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2}$ 。如何利用此式说明

该过程为自发的不可逆过程？

解 取两块金属为系统，则该系统的变化为绝热等压。设每块金属的等压热容均为  $C_p$ ，两块金属终态的温度为  $T$ ，则

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$$

$$C_p(T - T_1) + C_p(T - T_2) = 0$$

$$T = \frac{T_1 + T_2}{2}$$

系统的熵变  $\Delta S$  为两块金属的熵变之和

$$\begin{aligned}\Delta S &= \Delta S_1 + \Delta S_2 = \int_{T_1}^T \frac{C_p}{T} dT + \int_{T_2}^T \frac{C_p}{T} dT \\ &= C_p \ln \frac{T}{T_1} + C_p \ln \frac{T}{T_2} = C_p \ln \frac{\left(\frac{T_1+T_2}{2}\right)^2}{T_1 T_2} \\ &= C_p \ln \frac{(T_1+T_2)^2}{4T_1 T_2}\end{aligned}$$

因  $(T_1+T_2)^2 - 4T_1 T_2 = (T_1 - T_2)^2 > 0$

即  $(T_1+T_2)^2 > 4T_1 T_2$

所以  $\Delta S > 0$

因此此过程是一自发的不可逆过程。

**【点评】** 本题属于变温热传导，即两个温度不同的物体相接触，最后达到热平衡的过程。这类过程的特点是两物体的始态温度不同，而终态温度相同。若两物体的质量不同，则终态温度为

$$T = \frac{C_1 T_1 + C_2 T_2}{C_1 + C_2}$$

式中，热容  $C$  不仅与两系统的物质的量有关，还有等容或等压条件之分。

系统的总熵变为

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = C_1 \ln \frac{T}{T_1} + C_2 \ln \frac{T}{T_2}$$

若热传导过程中出现相变时，还要计算相变过程的熵变。

**例 7** 2mol 单原子理想气体，始态为 298K、 $30 p^0$ ，经绝热膨胀压力突然降到  $10 p^0$ ，做了 2095J 的绝热膨胀功，求该系统的熵变。

**解** (1) 先求出绝热不可逆膨胀的终态温度  $T_2$

因  $Q = 0$ ，所以  $\Delta U = W = nC_{V,m}(T_2 - T_1)$ ，代入相关数据，得

$$-2095\text{J} = \left\{ 2 \times \frac{3}{2} \times 8.314 (T_2 - 298\text{K}) \right\} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$T_2 = \left( \frac{-2095}{2 \times 1.5 \times 8.314} + 298 \right) \text{K} = 214\text{K}$$

(2) 由理想气体状态方程，得

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{p_1 T_2}{p_2 T_1}$$

则系统的熵变为

$$\begin{aligned} \Delta S &= nR \ln \frac{V_2}{V_1} + nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} \\ &= nR \ln \frac{p_1 T_2}{p_2 T_1} + nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} \\ &= \left( 2 \times 8.314 \ln \frac{30 \times 214}{10 \times 298} + 2 \times \frac{3}{2} \times 8.314 \ln \frac{214}{298} \right) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 4.50 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

(3) 系统的熵变也可利用下式计算

$$\begin{aligned} \Delta S &= nR \ln \frac{p_1}{p_2} + nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} \\ &= \left( 2 \times 8.314 \ln \frac{30 p^\ominus}{10 p^\ominus} + 2 \times \frac{5}{2} \times 8.314 \ln \frac{214}{298} \right) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 4.50 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

【点评】本题也可设计如下过程计算系统的熵变

$$\text{始态}(T_1, p_1) \xrightarrow[\Delta S_1=0]{\text{绝热可逆膨胀}} \text{中间态}(T', p_2) \xrightarrow[\Delta S_2]{\text{恒压}} \text{终态}(T_2, p_2)$$

先求出中间态的温度  $T'$ ，由绝热过程方程式及  $\gamma = C_{p,m} / C_{V,m} = \frac{5}{3}$ ，得

$$\begin{aligned} T' &= \left( \frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} T_1 = \left\{ \left( \frac{30}{10} \right)^{-0.4} \times 298 \right\} \text{K} = 192 \text{K} \\ \Delta S &= \Delta S_1 + \Delta S_2 = \left( 0 + 2 \times \frac{5}{2} \times 8.314 \ln \frac{214}{192} \right) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 4.50 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

上述计算结果表明，系统的始、终态确定之后，可以设计多种途径求算过程的熵变。

**例 8** 上题中若理想气体的物质的量为 1mol，其他条件不变，求系统的熵变。此结果说明了什么？

**解** 按上题的计算方法求出终态温度  $T_2$

$$T_2 = \left( \frac{-2095}{1 \times 1.5 \times 8.314} + 298 \right) \text{K} = 130 \text{K}$$

与上题 (3) 解法相同，求出

$$\begin{aligned}\Delta S &= \left( 1 \times 8.314 \ln \frac{30}{10} + 1 \times \frac{5}{2} \times 8.314 \ln \frac{130}{298} \right) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= -8.4 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

上述过程是绝热系统的不可逆过程，计算结果  $\Delta S < 0$  显然是错误的。其原因是从始态  $30 p^\theta$  出发，经绝热不可逆膨胀到终态  $10 p^\theta$ ，不可能做功 2095J，换句话说，根据能量守恒  $\Delta U = W = nC_{V,m}(T_2 - T_1)$  计算出的 130K 是达不到的。根据  $\Delta S = 0$  计算出最低温度为 190K，系统所做最大的膨胀功仅为 1347J。通常人们所理解的绝热不可逆过程中热力学能降低可转化为对外做功，只要符合  $W = nC_{V,m}(T_2 - T_1)$  即可，其实不然，它还要受热力学第二定律  $\Delta S \geq 0$  的限制。

**【点评】**此例可使我们深入理解一定要将热力学第一定律和热力学第二定律结合起来考虑问题，才不致于出现错误。

**例 9** 在 373K、 $p^\theta$  下，将 1mol 水可逆蒸发成同温同压下的蒸汽，求系统的熵变  $\Delta S_{\text{系}}$ 、热源的熵变  $\Delta S_{\text{热}}$  及总熵变  $\Delta S_{\text{总}}$ 。若改为向真空蒸发，结果又如何？设水的摩尔蒸发焓为  $40.63 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。所求得两个  $\Delta S_{\text{总}}$  各说明什么问题？

**解** 对可逆蒸发过程，其熵变为

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{系统}} &= \frac{n\Delta_{\text{vap}}H_m^\theta}{T} = \left( \frac{40.63 \times 10^3}{373} \right) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} = 108.9 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \\ \Delta S_{\text{热}} &= -\frac{n\Delta_{\text{vap}}H_m^\theta}{T} = \left( -\frac{40.63 \times 10^3}{373} \right) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} = -108.9 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \\ \Delta S_{\text{总}} &= \Delta S_{\text{系统}} + \Delta S_{\text{热}} = (108.9 - 108.9) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} = 0\end{aligned}$$

若向真空蒸发，因熵为状态函数，则系统的熵变仍为

$$\Delta S_{\text{系统}} = 108.9 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

而热源的熵变由实际过程的热量求得，即

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{热}} &= \frac{-Q}{T} = -\frac{\Delta U}{T} = -\frac{\Delta H - p\Delta V}{T} \approx -\frac{\Delta H}{T} + \frac{pV_g}{T} \\ &= -\frac{\Delta H}{T} + nR \\ &= (-108.9 + 8.314) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} = -100.6 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

$$\Delta S_{\text{总}} = \Delta S_{\text{系统}} + \Delta S_{\text{热}} = (108.9 - 100.6) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} = 8.3 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

上述计算结果表明,  $\Delta S_{\text{总}} = 0$  为可逆过程; 而  $\Delta S_{\text{总}} > 0$  为不可逆过程, 并且因环境只作热源, 未对系统做功, 故  $\Delta S_{\text{总}}$  是孤立系统的熵变, 变化为自发。

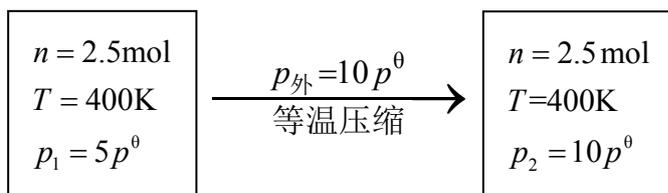
**【点评】** 因本题的蒸发过程为等温过程, 所以也可以利用  $\Delta A \leq W$  一式对过程的可逆性作出判断。

$$\begin{aligned}\Delta A &= \Delta U - T\Delta S = \Delta H - p^\theta \Delta V - T\Delta S \\ &= \Delta H - p^\theta \Delta V - \Delta H = -p^\theta \Delta V \\ &= -p^\theta (V_g - V_l) < 0\end{aligned}$$

对可逆蒸发,  $W = -p^\theta \Delta V$ , 即  $\Delta A = W$ ; 对真空蒸发,  $W = 0$ , 即  $\Delta A < W$ , 为不可逆过程。

**例 10** 温度为 400K, 压力为  $5p^\theta$  的 10 克 He, 在外压为  $10p^\theta$  时进行等温压缩至  $10p^\theta$ 。计算此过程中的  $Q$ 、 $W$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta S$ 、 $\Delta A$  和  $\Delta G$ 。设 He 为理想气体。

**解** 此过程为理想气体等温不可逆压缩过程



$\Delta U = \Delta H = 0$  (因理想气体的  $U$  及  $H$  只是温度的函数)

$$\begin{aligned}W &= p_{\text{外}}(V_1 - V_2) = 10p^\theta \times \left( \frac{nRT}{5p^\theta} - \frac{nRT}{10p^\theta} \right) = nRT \left( \frac{10}{5} - 1 \right) \\ &= [2.5 \times 8.314 \times 400 \times (2 - 1)] \text{ J} = 8314 \text{ J}\end{aligned}$$

$$Q = \Delta U - W = -W = -8314 \text{ J}$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{p_1}{p_2} = \left( 2.5 \times 8.314 \ln \frac{5}{10} \right) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = -14.4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S = -nRT \ln \frac{p_1}{p_2} = \left( 2.5 \times 8.314 \times 400 \ln \frac{10}{5} \right) \text{ J} = 5763 \text{ J}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -nRT \ln \frac{p_1}{p_2} = 5763 \text{ J}$$

**【点评】** 本题是理想气体的等温变压过程, 其中  $\Delta A$  和  $\Delta G$  也可以分别利用如下两式计算

$$\Delta A = W_R = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

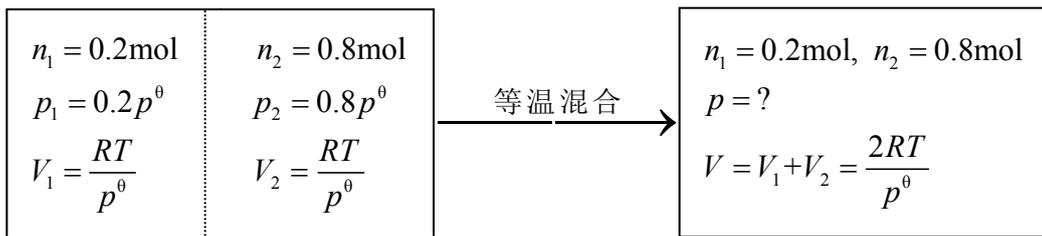
$$\Delta G = \int_{p_1}^{p_2} V dp = \int_{p_1}^{p_2} \frac{nRT}{p} dp = -nRT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

$$(\text{或 } \Delta G = \Delta A + \Delta(pV) = \Delta A)$$

从本题计算结果可以看出,  $\Delta A < W$ , 所以过程为不可逆过程。读者可自行推导  $\Delta S_{\text{总}} > 0$  说明过程不可逆。

**例 11** 设有两容器由旋塞连通, 一容器盛有  $0.2 \text{ mol}$  压力为  $0.2 p^\theta$  的  $\text{O}_2$ , 另一容器盛有  $0.8 \text{ mol}$  压力为  $0.8 p^\theta$  的  $\text{N}_2$ , 在  $298 \text{ K}$  的等温情况下打开旋塞使两气体混合。计算: (1) 终了时容器中的压力; (2) 混合过程的  $Q$ 、 $W$ 、 $\Delta_{\text{mix}} U$ 、 $\Delta_{\text{mix}} S$  及  $\Delta_{\text{mix}} G$ ; (3) 如在等温下可逆地使气体回到原状, 计算过程中的  $Q$  和  $W$ 。

**解** (1) 此混合过程的变化示意如下所示



根据道尔顿 (Dalton) 分压定律, 可知混合终态容器中的压力为

$$p = \frac{n_1 RT}{V} + \frac{n_2 RT}{V} = \frac{(n_1 + n_2) RT}{V} = \frac{RT}{2RT/p^\theta} = \frac{p^\theta}{2}$$

$$= 50.00 \text{ kPa}$$

(2) 因理想气体的  $U$  只是温度的函数, 故此等温混合过程  $\Delta_{\text{mix}} U = 0$ , 以两气体为系统, 对外做功  $W = 0$ , 则  $Q = \Delta_{\text{mix}} U - W = 0$ 。

两气体混合过程的熵变分别为

$$\Delta S_1 = n_1 R \ln \frac{p_1}{p} = \left( 0.2 \times 8.314 \ln \frac{0.2 p^\theta}{0.5 p^\theta} \right) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = -1.52 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_2 = n_2 R \ln \frac{p_2}{p} = \left( 0.8 \times 8.314 \ln \frac{0.8 p^\theta}{0.5 p^\theta} \right) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 3.13 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

混合过程的总熵变为

$$\Delta_{\text{mix}}S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = (-1.52 + 3.13) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} = 1.61 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{mix}}G = \Delta_{\text{mix}}H - T\Delta_{\text{mix}}S = 0 - T\Delta_{\text{mix}}S = (-298 \times 1.61) \text{J} = -479.8 \text{J}$$

(3) 若在等温下可逆地使气体回到原状，则过程的  $\Delta A$  为

$$\Delta A = -\Delta_{\text{mix}}A = -(\Delta_{\text{mix}}U - T\Delta_{\text{mix}}S) = 0 + T\Delta_{\text{mix}}S = 479.8 \text{J}$$

此过程的可逆功  $W_{\text{R}} = \Delta A = 479.8 \text{J}$

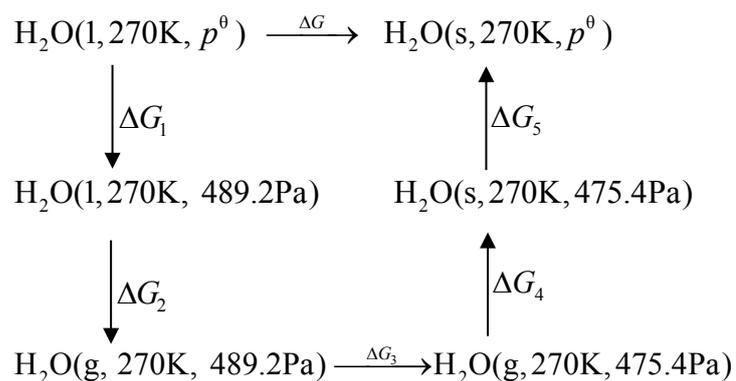
由热力学第一定律可知

$$Q_{\text{R}} = \Delta U - W_{\text{R}} = -\Delta_{\text{mix}}U - W_{\text{R}} = -W_{\text{R}} = -479.8 \text{J}$$

**【点评】** 本题是理想气体等温混合过程。以两气体为系统，因  $\Delta_{\text{mix}}U = 0$ ， $W = 0$ ， $Q = 0$ ，故该系统为隔离系统，总熵变  $\Delta S_{\text{总}} = \Delta_{\text{mix}}S = 1.61 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} > 0$ ，可判定此混合过程为自发的不可逆过程。若使气体回到原态，则为非自发变化过程，环境至少消耗功  $W_{\text{R}} = 479.8 \text{J}$ 。需要指出的是，本题的混合过程及其逆过程均不满足等压条件，故不能利用  $\Delta G < 0$  判别自发变化的方向，也不能利用  $\Delta G = W'_{\text{R}}$  计算过程的  $W'_{\text{R}}$ 。

**例 12** 270K 时冰的蒸气压为 475.4Pa，过冷水的蒸气压为 489.2Pa。试求 270K、 $p^{\circ}$  下，1mol 过冷水变成冰的  $\Delta S$  和  $\Delta G$ 。已知此过程放热  $Q = -5877 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

**解** 在始终态间设计一途径，不改变过程的温度（270K），而使变化通过一系列的可逆步骤来完成。如下



$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 + \Delta G_4 + \Delta G_5$$

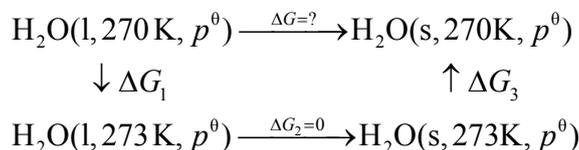
其中  $\Delta G_1$  和  $\Delta G_5$  的数值很小，符号又相反，故可忽略，即

$\Delta G_1 = \int_{p^0}^{p_1} V_1 dp \approx 0, \Delta G_5 = \int_{p_s}^{p^0} V_s dp \approx 0$ ;  $\Delta G_2$  和  $\Delta G_4$  均是定温定压下可逆相变的自由能变化, 都等于零。所以

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta G_3 = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} \\ &= \left( 1 \times 8.314 \times 270 \ln \frac{475.4}{489.2} \right) \text{J} = -63.6 \text{J}\end{aligned}$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \left[ \frac{-5877 - (-63.6)}{270} \right] \text{J} \cdot \text{K}^{-1} = -21.5 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

**【点评】** 本题利用所给的蒸气压数据, 通过设计一系列等温变压过程及可逆相变过程计算过程的  $\Delta G$ , 主要是利用了等温变压过程  $\Delta G = \int V dp$  和可逆相变  $\Delta G = 0$  的特点。若设计如下等压变温过程

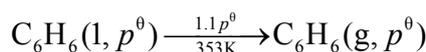


则计算  $\Delta G$  可以用吉布斯—亥姆霍兹方程

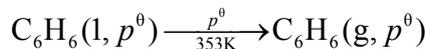
$$\frac{\Delta G}{270 \text{K}} - \frac{\Delta G_2}{273 \text{K}} = \int_{273 \text{K}}^{270 \text{K}} -\frac{\Delta H}{T^2} dT$$

其中计算  $\Delta H$  需要用到等压热容  $C_{p,m}^0$  (水)、 $C_{p,m}^0$  (冰) 及冰的摩尔熔化焓  $\Delta_{\text{fus}} H_m^0$  这些量热数据。

**例 13** 试判断下面的过程能否进行



**解** 此乃等温过程, 可以利用  $\Delta A \leq W$  一式判断, 为此先求出  $\Delta A$ 。因状态函数的改变值只取决于系统的始终态, 故可由如下可逆相变求得  $\Delta A$ 。



对于等温等压下的可逆相变,  $\Delta G = 0$ 。所以

$$\Delta A = \Delta G - \Delta(pV) = -\Delta(pV) = -p^0 \Delta V$$

式中  $\Delta V = V_g - V_l > 0$ 。

若给定的过程可以发生, 则其过程的体积功为

$$W = -p_{\text{外}} \Delta V = -1.1 p^0 \Delta V$$

因为  $-p^0 \Delta V > -1.1 p^0 \Delta V$ , 所以  $\Delta A > W$ 。这是不可能的, 因为等温过程中只存在  $\Delta A \leq W$ ,

所以给定过程不会发生。

【点评】本题也可根据熵判据来判断。

系统的熵变与过程无关，此过程的熵变为

$$\Delta S_{\text{系统}} = \frac{\Delta H}{T}$$

$\Delta H$  是等温等压 ( $353\text{K}$ 、 $p^\theta$ ) 下的相变焓，而给定过程的相变热  $Q$  为

$$\begin{aligned} Q &= \Delta U + p_{\text{外}}\Delta V = \Delta H - \Delta(pV) + p_{\text{外}}\Delta V \\ &= \Delta H - p\Delta V + p_{\text{外}}\Delta V = \Delta H - p^\theta\Delta V + 1.1p^\theta\Delta V \\ &= \Delta H + 0.1p^\theta\Delta V \end{aligned}$$

可见， $Q > \Delta H$ 。环境的熵变为

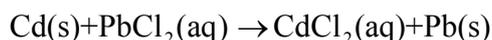
$$\Delta S_{\text{环}} = \frac{-Q}{T} = -\frac{\Delta H + 0.1p^\theta\Delta V}{T} = -\frac{\Delta H}{T} - \frac{0.1p^\theta\Delta V}{T}$$

总熵变  $\Delta S_{\text{总}}$  为

$$\Delta S_{\text{总}} = \Delta S_{\text{系统}} + \Delta S_{\text{环}} = -\frac{0.1p^\theta\Delta V}{T} < 0$$

$\Delta S_{\text{总}}$  是孤立体系的熵变， $\Delta S_{\text{总}} < 0$ ，说明给定的过程不可能发生。

**例 14**  $298.2\text{K}$ 、 $p^\theta$  下进行反应



若反应在可逆电池中进行，测得电动势  $E = 0.1880\text{V}$ ，放热  $Q = -27.63\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。求反应

的  $\Delta_r U_m$ 、 $\Delta_r H_m$ 、 $\Delta_r S_m$ 、 $\Delta_r A_m$  和  $\Delta_r G_m$ 。

**解** 反应在可逆电池中进行，所做的可逆电功为

$$W'_R = -zEF = -(2 \times 0.1880 \times 96490)\text{J}\cdot\text{mol}^{-1} = -36.28\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

此反应中无气态物质，故体积变化可以不计，则体积功可视为零。

$$\begin{aligned} \Delta_r U_m^\theta &= Q_R + W'_R = (-27.63 \times 10^3 - 36.28 \times 10^3)\text{J}\cdot\text{mol}^{-1} \\ &= -63.91 \times 10^3\text{J}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\theta &= \Delta_r U_m^\theta + \Delta(pV) = \Delta_r U_m^\theta + p^\theta\Delta_r V_m \approx \Delta_r U_m^\theta \\ &= -63.91 \times 10^3\text{J}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta_r S_m^\theta = \frac{Q_R}{T} = \left( \frac{-27.63 \times 10^3}{298.2} \right) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = -92.65 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r A_m^\theta &= \Delta_r U_m^\theta - T \Delta_r S_m^\theta = (-63.91 \times 10^3 + 298.2 \times 92.65) \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -36.28 \times 10^3 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta_r G_m^\theta = \Delta_r H_m^\theta - T \Delta_r S_m^\theta = -36.28 \times 10^3 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

【点评】 $\Delta_r A_m^\theta$  和  $\Delta_r G_m^\theta$  也可由下列关系式求得

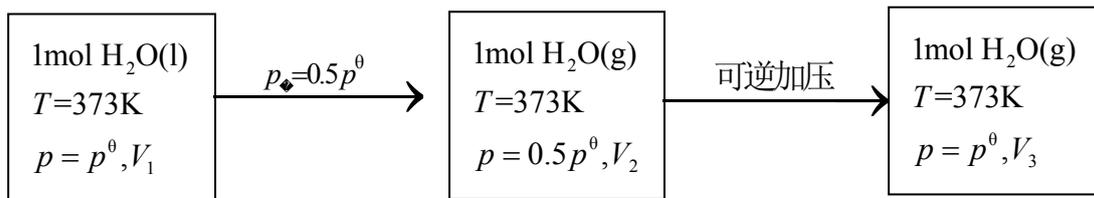
$$\Delta_r A_m^\theta = W_R \approx W'_R, \quad \Delta_r G_m^\theta = W'_R$$

根据  $\Delta_r G_m^\theta < 0$ ，可以判断反应在给定条件下可以正向进行。另外，注意本题非体积功  $W'_R \neq 0$ ，因而  $\Delta H \neq Q_R$ 。在等温等压下，一个化学反应的焓变  $\Delta H$  与可逆热  $Q_R$  之间的关系是  $\Delta H - Q_R = W'_R$ 。

**例 15** 将 373K、 $p^\theta$  下的 1mol 水在  $p_{\text{外}} = 0.5p^\theta$  下等温蒸发成压力为  $0.5p^\theta$  的水汽，再慢慢加压使其变为 373K、 $p^\theta$  下的水汽，求全过程的  $Q$ 、 $W$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta S$ 、 $\Delta A$  和  $\Delta G$ 。

已知水在 373K 的摩尔蒸发焓为  $40.63 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

**解** 此过程的示意如下



对于状态函数的改变  $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta S$ 、 $\Delta A$  和  $\Delta G$ ，因其改变值只决定于始终态，可根据水的正常相变过程： $\text{H}_2\text{O}(\text{l}, 373\text{K}, p^\theta) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}, 373\text{K}, p^\theta)$  直接计算。而  $W$  和  $Q$  要根据具体过程的特点计算，计算时忽略液态水的体积，且将水蒸气视为理想气体。

$$\begin{aligned}
 W &= p_{\text{外}}(V_1 - V_2) + nRT \ln \frac{V_2}{V_3} \\
 &= 0.5p^\theta \left( 0 - \frac{nRT}{0.5p^\theta} \right) + nRT \ln \frac{p^\theta}{0.5p^\theta} \\
 &= nRT(\ln 2 - 1) \\
 &= (-1 \times 8.314 \times 373 \times 0.307) \text{J} \\
 &= -0.95 \text{kJ}
 \end{aligned}$$

$$\Delta H = 40.63 \text{kJ}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta U &= \Delta H - \Delta(pV) \approx \Delta H - p^\theta V_3 = \Delta H - p^\theta \frac{nRT}{p^\theta} = \Delta H - nRT \\
 &= (40.63 - 1 \times 8.314 \times 373 \times 10^{-3}) \text{kJ} \\
 &= 37.53 \text{kJ}
 \end{aligned}$$

$$Q = \Delta U - W = (37.53 + 0.95) \text{kJ} = 38.48 \text{kJ}$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} = \left( \frac{40.63 \times 10^3}{373} \right) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} = 108.9 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S = (37.53 - 40.63) \text{kJ} = -3.1 \text{kJ}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$$

**【点评】** 本题根据系统的始终态，利用状态函数的性质，使计算过程尤为简单。另外，本题利用  $\Delta A < W$  或  $\Delta S_{\text{总}} > 0$ ，可以判别过程的可逆性。

**例 16** 某气体的状态方程为  $pV_m = RT - \frac{a}{V_m}$ ，设有 1mol 该气体在温度  $T$  时由  $V_1$  变化到  $V_2$ ，

试求系统的熵变。

$$\text{解 } pV_m = RT - \frac{a}{V_m}, \quad p = \frac{RT}{V_m} - \frac{a}{V_m^2}$$

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V_m} = \frac{nR}{V}$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{nR}{V}$$

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nR}{V} dV = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

**【点评】** 本题所给气体不是理想气体，因此不能直接利用理想气体等温过程的熵变计算公式

$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$ 。计算非理想气体的熵变应从单组分系统普遍适用的

$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$  一式出发, 在等温条件下变为  $dS = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$ 。本题结果与

理想气体结果一样, 是因为所给气体状态方程式不含体积修正项的缘故。若计算  $\Delta U$ , 则为

$$\begin{aligned}\Delta U &= \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = \int_{V_1}^{V_2} \left[ T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \right] dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{a}{V_m^2} dV \\ &= a \left( \frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right)\end{aligned}$$

此结果与理想气体的情况不同。

**例 17** 某气体的状态方程为  $p(V_m - b) = RT$  (式中  $b$  为常数), 求等温可逆膨胀过程中  $W$ 、

$Q$  及  $\Delta H$  的表达式。

**解**  $p(V_m - b) = RT$

$$p = \frac{RT}{V_m - b}, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V_m - b}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = \frac{RT}{V_m - b} - p = p - p = 0$$

$$\Delta U = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = 0$$

$$\begin{aligned}W &= -\int_{V_1}^{V_2} p dV = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V_m - b} dV = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V - nb} dV \\ &= nRT \ln \frac{V_1 - nb}{V_2 - nb} = nRT \ln \frac{V_{m,1} - b}{V_{m,2} - b}\end{aligned}$$

$$Q = \Delta U - W = nRT \ln \frac{V_{m,2} - b}{V_{m,1} - b}$$

$$p \left(\frac{V}{n} - b\right) = RT \quad pV = nbp + nRT$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = nb(p_2 - p_1)$$

**【点评】** 本题所给气体的状态方程  $p(V_m - b) = RT$  是对理想气体状态方程  $pV_m = RT$  进行了体积修正, 由于未对压力进行修正 (不含内压力项), 即忽略分子间的作用力, 因此

$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ ，等温过程  $\Delta U = 0$ ，与理想气体的结果相同。而  $W$ 、 $Q$  及  $\Delta S$  的表达式与理想

气体的结果相比，相当于  $V_m - b$  代替了  $V_m$ 。

**例 18** 试求 298K 时，将 1molHg(l) 从  $p^\theta$  变到  $100 p^\theta$  的  $\Delta H$ 、 $\Delta S$  和  $\Delta G$ 。已知 Hg(l) 的膨胀

系数  $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = 1.82 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ ，密度为  $13.534 \times 10^3 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，Hg 的相对原子质量为

200.16，并假定 Hg(l) 的体积随压力的变化可略去不计。

**解**  $\text{Hg}(l, 298\text{K}, p^\theta) \rightarrow \text{Hg}(l, 298\text{K}, 100 p^\theta)$

此过程的温度不变，求改变压力时热力学函数的增量，需用到热力学函数在定温下对压力的变化率。

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = V - TV\alpha = V(1 - 1.82 \times 10^{-4} T / \text{K})$$

$$\begin{aligned} \Delta H_m &= \int_{p^\theta}^{100 p^\theta} \left(\frac{\partial H_m}{\partial p}\right)_T dp = \int_{p^\theta}^{100 p^\theta} V_m (1 - 1.82 \times 10^{-4} T / \text{K}) dp \\ &= V_m (1 - 1.82 \times 10^{-4} T / \text{K}) \times 99 p^\theta \\ &= \left\{ \frac{200.16 \times 10^{-3}}{13.534 \times 10^3} \times (1 - 1.82 \times 10^{-4} \times 298) \times 99 \times 100 \times 10^3 \right\} \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 138.5 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} \Delta S_m &= - \int_{p^\theta}^{100 p^\theta} \alpha V_m dp = -\alpha V_m \times 99 p^\theta \\ &= - \left( 1.82 \times 10^{-4} \times \frac{200.16 \times 10^{-3}}{13.534 \times 10^3} \times 99 \times 100 \times 10^3 \right) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -26.65 \times 10^{-3} \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$$

$$\begin{aligned} \Delta G_m &= \int_{p^\theta}^{100 p^\theta} V_m dp = V_m \times 99 p^\theta = \frac{200.16 \times 10^{-3}}{13.534 \times 10^3} \times 99 \times 100 \times 10^3 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 146.4 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

**【点评】** 本题是利用热力学函数之间的关系式，如麦克斯韦关系式等进行运算的应用示例。

通过实验可测量的物理量  $T$ 、 $V_m$ 、 $\alpha$  等代替一些不易直接测量的偏微分，从而计算热力学函数的改变值，由此可见热力学变量变换法的重要用途。

对液体和固体来说，定温下改变压力时，热力学函数变化值一般较小，当压力变化不大时，常常可以忽略这种影响。对气体而言，这种影响是很大的。例如，理想气体在本题条件下

$$\Delta S_m = R \ln \frac{p_1}{p_2} = (-8.314 \ln 100) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = -38.29 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G_m = -T \Delta S_m = 11.41 \times 10^3 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

分别为  $\text{Hg(l)}$  的改变值的近  $10^3$  倍。

**例 19** 证明：

$$(1) \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_U = \frac{p}{T} \qquad (2) \mu_{J-T} = -\frac{1}{C_p} \left[ V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right]$$

$$(3) C_p = T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_s \qquad (4) \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_s = \gamma \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T$$

证 (1) 利用公式  $\left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left( \frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = -1$ ，得

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_U = -\frac{1}{\left( \frac{\partial V}{\partial U} \right)_S \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V} = -\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S / \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V$$

由对应系数关系  $\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -p$ ， $\left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T$ ，得

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_U = \frac{p}{T}$$

$$(2) \mu_{J-T} = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = -\left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T / \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = -\frac{1}{C_p} \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T$$

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

$$(3) C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_p \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$$

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

其中 $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s$ 是麦克斯韦关系式 $\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s$ 的倒数关系。

$$\begin{aligned} (4) \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_s &= -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p}{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V} = -\frac{\frac{C_p}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p}{\frac{C_V}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V} \\ &= \frac{C_p}{C_V}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \gamma\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \end{aligned}$$

**【点评】**证明热力学证明题的基本方法通常是，首先根据命题选择适当的数学公式，如循环关系、倒易关系、链关系进行数学推导，其次利用热力学关系式，如对应系数关系式、麦克斯韦关系式等进行变量替换。当然上述基本方法并不是一成不变的，事实上，基本方法掌握后，会有许多简便的方法，甚至一题多解，学习时要尽可能去寻找最简捷的方法。

**例 20** 某气体的状态方程为 $p(V_m - b) = RT$  ( $b$ 为大于零的常数)，试用热力学证明的方法说明该气体经绝热自由膨胀后，温度如何变化？

**解** 由热力学第一定律可知，在无非体积功存在的条件下，绝热自由膨胀热力学能 $U$ 不变。因此可用热力学方法讨论 $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U$ 。

$$p(V_m - b) = RT$$

$$p = \frac{RT}{V_m - b}, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V_m - b}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = \frac{RT}{V_m - b} - p = p - p = 0$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T / \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 0$$

因 $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = 0$ ，所以该气体经绝热自由膨胀后温度不变。

**【点评】**本题所求证的命题是，气体经绝热自由膨胀后，温度如何变化？将此热力学语言转化为数学语言就是 $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = ?$  本题所给气体的状态方程为 $p(V_m - b) = RT$ ，与“例 2-17”题

相同，由于忽略了分子间的作用力，因此  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ ，进而导出  $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = 0$ 。

与本题相似的求证命题是，上述气体经节流膨胀后，温度如何变化？亦即  $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = ?$  读者可自行推导。

**例 21** 试证明当一纯物质的膨胀系数  $\alpha = \frac{1}{T}$  时，它的  $C_p$  与压力无关。

**解**  $C_p$  与压力的关系可用  $\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T$  来说明

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

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T &= \left[\frac{\partial}{\partial p} T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p\right]_T = T \left[\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p\right]_T = T \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T\right]_p \\ &= -T \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]_p = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p \end{aligned}$$

膨胀系数  $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T}$ ，则  $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{V}{T}$

$$\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]_p = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{V}{T}\right)\right]_p = \frac{1}{T^2} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V\right] = \frac{1}{T^2} (V - V) = 0$$

所以  $\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = 0$ ，即  $C_p$  与压力无关。

**【点评】** 推导热力学函数的二阶偏微分时，常利用“求导次序无关定理”  $\left[\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y\right]_x = \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x\right]_y$  进行变量替换。

与本题相似的求证命题是，证明当一纯物质的压力系数  $\kappa = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T}$  时，它的  $C_V$

与体积无关。读者可自行推导。

**例 22** 1 mol 理想气体 He，由 273K、 $3 p^\ominus$  绝热可逆膨胀到  $2 p^\ominus$ ，求此过程中的  $\Delta S$ 、 $\Delta A$  和  $\Delta G$ 。假设 He 在 298K、 $p^\ominus$  时的熵为  $S_m^\ominus(298\text{K}) = 126.06\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

**解** 因为过程绝热可逆，所以  $\Delta S = 0$ 。由绝热过程方程  $p_1^{1-\gamma} T_1^\gamma = p_2^{1-\gamma} T_2^\gamma$ ，得终态温度

$$T_2 = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} T_1 = \left(\frac{3}{2}\right)^{-\frac{2}{5}} \times 273\text{K} = 232\text{K}$$

He 是单原子分子理想气体, 则  $C_{V,m} = \frac{3}{2}R$ ,  $C_{p,m} = \frac{5}{2}R$ ,  $\gamma = \frac{5}{3}$ 。

此过程的  $\Delta S = 0$ , 即始终两态的熵相等。

$$S_m(273\text{K}, 3p^\theta) = S_m(232\text{K}, 2p^\theta)$$

它们的数值并不知道, 但从题中所给的  $S_m^\theta(298\text{K}) = 126.06\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  出发求得。利用

$$\Delta S_m = C_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{p_1}{p_2}$$

$$\text{则 } S_m(273\text{K}, 3p^\theta) - S_m^\theta(298\text{K}) = C_{p,m} \ln \frac{273}{298} + R \ln \frac{1}{3}$$

$$\begin{aligned} S_m(273\text{K}, 3p^\theta) &= (126.06 + \frac{5}{2} \times 8.314 \ln \frac{273}{298} - 8.314 \ln 3) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 115.10 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

由此求得

$$\begin{aligned} \Delta A &= \Delta U - \Delta(TS) = \Delta U - S\Delta T \\ &= C_{V,m}(T_2 - 273\text{K}) - S_{m,273}(T_2 - 273\text{K}) \\ &= \left[ \frac{3}{2} \times 8.314 \times (232 - 273) - 115.10 \times (232 - 273) \right] \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 4207.8 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta H - \Delta(TS) = \Delta H - S\Delta T \\ &= C_{p,m}(T_2 - 273\text{K}) - S_{m,273}(T_2 - 273\text{K}) \\ &= \left[ \frac{5}{2} \times 8.314 \times (232 - 273) - 115.10 \times (232 - 273) \right] \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 3867.0 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

或由  $\Delta G = \Delta A + \Delta(pV)$  求  $\Delta G$ , 即

$$\Delta G = \Delta A + nR\Delta T = [4207.8 + 8.314 \times (232 - 273)] \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = 3867.0 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**【点评】** 前面所讨论的  $\Delta A$  和  $\Delta G$  计算都是局限在等温条件下, 若系统的始终态温度不同, 则  $\Delta A$  和  $\Delta G$  的计算比较复杂, 需要从  $A$  和  $G$  的定义式出发, 以  $\Delta G$  的计算为例

$$\Delta G = \Delta H - (T_2 S_2 - T_1 S_1)$$

本题中  $S_1 = S_2$ , 则

$$\Delta G = \Delta H - S\Delta T$$

应当指出的是，熵  $S$  的绝对值是无法知道的，本题所给 He 在 298K、 $p^\theta$  时的熵  $S_m^\theta(298\text{K}) = 126.06\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，实质上是规定熵，并不等同于上式中熵的绝对值。本题利用  $S_m^\theta$  代替  $S$ ，仅是作为变温条件下所设计的计算而已。

**例 23** 分别计算反应  $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}(\text{g})$  在 298K 和 1000K 的  $\Delta_r S_m^\theta$ 。已知在 298K 时  $S_m^\theta(\text{H}_2) = 130.574\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $S_m^\theta(\text{H}) = 114.604\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，且  $C_{p,m}(\text{H}_2) = 28.836\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $C_{p,m}(\text{H}) = 20.79\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

**解**  $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}(\text{g})$

$$\begin{aligned}\Delta_r S_m^\theta(298\text{K}) &= 2S_m^\theta(\text{H}) - S_m^\theta(\text{H}_2) \\ &= (2 \times 114.604 - 130.574)\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 98.634\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\Delta_r C_{p,m} = 2C_{p,m}(\text{H}) - C_{p,m}(\text{H}_2) = (2 \times 20.79 - 28.836)\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 12.74\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r S_m^\theta(1000\text{K}) &= \Delta_r S_m^\theta(298\text{K}) + \int_{298\text{K}}^{1000\text{K}} \frac{\Delta_r C_{p,m}}{T} dT \\ &= \Delta_r S_m^\theta(298\text{K}) + \Delta_r C_{p,m} \ln \frac{1000}{298} \\ &= \left( 98.634 + 12.74 \ln \frac{1000}{298} \right) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 114.05\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

**【点评】** 本题利用标准摩尔熵  $S_m^\theta(\text{B})$  计算化学变化的标准摩尔反应熵  $\Delta_r S_m^\theta$ ，其计算式为

$$\Delta_r S_m^\theta = \sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} S_m^\theta(\text{B})$$

由某一温度  $T_1$  (通常是 298K) 的  $\Delta_r S_m^\theta(T_1)$ ，可以求得另一温度  $T_2$  的  $\Delta_r S_m^\theta(T_2)$ 。温度对标准摩尔反应熵的影响为

$$\frac{d\Delta_r S_m^\theta}{dT} = \frac{\Delta_r C_{p,m}^\theta}{T}$$

积分上式，得

$$\Delta_r S_m^\theta(T_2) = \Delta_r S_m^\theta(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r C_{p,m}^\theta}{T} dT$$

若在  $T_1$  至  $T_2$  区间内，参加反应的物质发生相变，则还需要考虑其中的相变熵。

**例 24** 计算 298K 时，合成氨反应  $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NH}_3(\text{g})$  的  $\Delta_r G_m^\ominus$ 。估算标准状态下

反应为自发变化的温度范围，假设反应的  $\Delta_r S_m^\ominus$  和  $\Delta_r H_m^\ominus$  均与温度无关。已知 298K 时，

$$\Delta_r H_m^\ominus(\text{NH}_3) = -46.19 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad S_m^\ominus(\text{NH}_3) = 192.51 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$S_m^\ominus(\text{N}_2) = 191.49 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad S_m^\ominus(\text{H}_2) = 130.59 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$



$$\Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) = 2\Delta_r H_m^\ominus(\text{NH}_3) = 2 \times (-46.19) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -92.38 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m^\ominus(298\text{K}) &= 2S_m^\ominus(\text{NH}_3) - S_m^\ominus(\text{N}_2) - 3S_m^\ominus(\text{H}_2) \\ &= (2 \times 192.51 - 191.49 - 3 \times 130.59) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -198.24 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\ominus(298\text{K}) &= \Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) - 298\text{K} \Delta_r S_m^\ominus(298\text{K}) \\ &= (-92.38 + 298 \times 198.24 \times 10^{-3}) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -33.31 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

由于  $\Delta_r G_m^\ominus(298\text{K}) < 0$ ，所以在  $p^\ominus$ ，298K 下反应为自发反应，但因反应为放热反应

( $\Delta_r H_m^\ominus < 0$ )，故升高温度将减小反应的自发性，根据吉布斯—亥姆霍兹方程可计算出

$\Delta_r G_m^\ominus(T) = 0$  时的温度  $T$ 。

$$\frac{d(\Delta_r G_m^\ominus / T)}{dT} = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{T^2}$$

积分，得

$$\frac{\Delta_r G_m^\ominus(T)}{T} - \frac{\Delta_r G_m^\ominus(298\text{K})}{298\text{K}} = -\int_{298\text{K}}^T \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{T^2} dT$$

$$-\frac{\Delta_r G_m^\ominus(298\text{K})}{298\text{K}} = \Delta_r H_m^\ominus \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{298\text{K}} \right)$$

$$\frac{33.31}{298} = -92.38 \times \left( \frac{1}{T/\text{K}} - \frac{1}{298} \right)$$

$$T = 466\text{K}$$

由此可知，在标准状态下合成氨反应自发进行的最高温度为 466K。

**【点评】** 本题是利用  $p^\ominus$ 、298K 时反应的热力学数据计算  $\Delta_r G_m^\ominus(T) = 0$  时的温度  $T$ ，它是吉

布斯-亥姆霍兹方程的应用示例。由于题中假设反应的  $\Delta_r S_m^\theta$  和  $\Delta_r H_m^\theta$  均与温度无关，因此按下式计算更为简单：

$$\Delta_r G_m^\theta(T) = \Delta_r H_m^\theta(298\text{K}) - T\Delta_r S_m^\theta(298\text{K}) = 0$$

$$T = \frac{\Delta_r H_m^\theta(298\text{K})}{\Delta_r S_m^\theta(298\text{K})} = \frac{92.38 \times 10^3}{198.24} \text{K} = 466\text{K}$$

$$\frac{d(\Delta_r G_m^\theta / T)}{dT} = -\frac{\Delta_r H_m^\theta}{T^2}$$

若  $\Delta_r H_m^\theta$  与温度无关，则

$$\frac{\Delta_r G_m^\theta(T_2)}{T_2} - \frac{\Delta_r G_m^\theta(T_1)}{T_1} = \Delta_r H_m^\theta \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\frac{\Delta_r G_m^\theta(500\text{K})}{500\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}} + \frac{33.26 \times 10^3}{298} = -92.38 \times 10^3 \times \left( \frac{1}{298} - \frac{1}{500} \right)$$

$$\Delta_r G_m^\theta(500\text{K}) = 6815\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

因  $\Delta_r G_m^\theta(500\text{K}) > 0$ ，故升高温度对反应不利。

**【点评】** 本题是通过计算  $\Delta_r G_m^\theta(500\text{K})$ ，从而判断出升高温度对反应是否有利。作为定性判断，可采取如下方法：

合成氨反应： $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NH}_3(\text{g})$ ，气体分子数减少，混乱度减小，故  $\Delta_r S_m^\theta < 0$ ，

根据  $\frac{d\Delta_r G_m^\theta}{dT} = -\Delta_r S_m^\theta$  可知，升高温度  $\Delta_r G_m^\theta$  减小，对合成氨不利；同理，因  $\Delta_r V_m^\theta < 0$ ，根

据  $\frac{d\Delta_r G_m^\theta}{dp} = \Delta_r V_m^\theta$  可知，增大压力  $\Delta_r G_m^\theta$  减小，对合成氨有利。这些简明的判别方法，正是

体现出学习热力学的有用之处。