第 2 章 热力学定律和热力学基本方程

基本概念

1. 过程的方向和限度问题。

2. 热从低温物体传给高温物体而不产生其他变化是不可能的；从一个热源吸热，使之完全转化为功，而不产生其他变化是不可能的。

3. 不违背开尔文说法，因为理想气体的状态发生了变化。

4. $\mathrm{d}S-\dfrac{\text{đ}Q}{T_{\text{环}}}\geq 0$

5. $\Delta S \overset{\text{def}}{=\!=} \int_{\mathrm{A}}^{\mathrm{B}}\dfrac{\text{đ}Q_{\mathrm{R}}}{T}$；系统混乱程度的度量。

6. $\mathrm{d}S\geq 0$，孤立系统或绝热过程。

7. ＝

8. (1) 2；(2) $W=-\int_{V_{\mathrm{A}}}^{V_{\mathrm{B}}}\dfrac{C}{V^{\nu}}\mathrm{d}V \quad C=pV^{\nu}$ ，$W=-\int_{V_{\mathrm{A}}}^{V_{\mathrm{B}}}\dfrac{nRT}{V}\mathrm{d}V$ 。

9. $1.15\mathrm{J}\cdot\mathrm{K}^{-1}$； $2.74\mathrm{J}\cdot\mathrm{K}^{-1}$。

10. ＝， <， >。

11. (2)，(4)。

12. 证明：$\mathrm{d}U=T\mathrm{d}S-p\mathrm{d}V$

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

由麦克斯韦关系式$\left(\dfrac{\partial S}{\partial V}\right)_T=\left(\dfrac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ 和 $pV=nRT$

得$\left(\dfrac{\partial U}{\partial V}\right)_T=T\left(\dfrac{\partial p}{\partial T}\right)_V-p=T\dfrac{nR}{V}-p=0$

13. 理想气体恒温过程；恒压变温过程；可逆相变化；恒温过程；纯组分系统，$L\rightarrow V$，$V_{\mathrm{m}}(l)\approx 0$，气体为理想气体，$\Delta_{\mathrm{vap}}H_{\mathrm{m}}=C$；纯组分系统的两相平衡。

14. 根据克−克方程 $\dfrac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=\dfrac{\Delta_{\text{相变}}H_{\mathrm{m}}}{T\Delta_{\text{相变}}V_{\mathrm{m}}}$

由于 $\mathrm{H_2O}$ 的$V_{\mathrm{m}}(\mathrm{l})<V_{\mathrm{m}}(\mathrm{s})$，而 $\mathrm{C_6H_6}$ 的$V_{\mathrm{m}}(\mathrm{l})>V_{\mathrm{m}}(\mathrm{s})$

所以水的相图中液固平衡线的斜率是负值，而苯的相图中液固平衡线的斜率是正值。

15. 当温度趋于 0K 时，凝聚系统中恒温过程的熵变趋于零。

16. 当温度趋于 0K，系统中所有处于内部平衡的状态之间，熵变趋于零。

17. 在积分的温度范围内无相变化。

18. 恒温，恒容，非体积功为零的封闭系统。

19. 恒温，恒压，非体积功为零的封闭系统。

计算题

1. 解：(1) $W=-nRT\ln\dfrac{V_2}{V_1}=\left(-2\times 8.3145\times 298.2\times\ln\dfrac{40.00}{15.00}\right)\mathrm{J}=-4864\,\mathrm{J}$；

$\Delta U=0$； $\Delta H=0$。

(2) $W=-p_{外}\left(V_2-V_1\right)=-101325\times\left(40.00-15.00\right)\times 10^{-3}\,\mathrm{J}=-2533\,\mathrm{J}$；$\Delta U=0$；$\Delta H=0$。

(3) $W=-p\left(V_2-V_1\right)=-nR\left(T_2-T_1\right)=-2\times 8.3145\times\left(795.2-298.2\right)\mathrm{J}=-8265\mathrm{J}$

$$\Delta U=nC_{V,\mathrm{m}}\left(T_2-T_1\right)=2\times\frac{3}{2}\times 8.3145\times\left(795.2-298.2\right)\mathrm{J}=12.40\mathrm{kJ}$$

$$\Delta H=nC_{p,\mathrm{m}}\left(T_2-T_1\right)=2\times\frac{5}{2}\times 8.3145\times\left(795.2-298.2\right)\mathrm{J}=20.66\mathrm{kJ}$$

2. 解：(1) 取 He，O_2 为系统，经历恒容绝热过程。

$\Delta U=\Delta U_1+\Delta U_2=0$， $n_1C_{V,\mathrm{m},1}\left(t-t_1\right)+n_2C_{V,\mathrm{m},2}\left(t-t_2\right)=0$

$1\times\dfrac{3}{2}R(x-100)+0.5\times\dfrac{5}{2}R(x-0)=0$，

解得 $x=54.55$，即 $t=54.55$℃。

(2) 取 He，O_2 为系统，经历恒压绝热过程。

$\Delta H=\Delta H_1+\Delta H_2=0$， $n_1C_{p,\mathrm{m},1}\left(t-t_1\right)+n_2C_{p,\mathrm{m},2}\left(t-t_2\right)=0$

$1\times\dfrac{5}{2}R(x-100)+0.5\times\dfrac{7}{2}R(x-0)=0$，

解得 $x=58.82$，即 $t=58.82$℃。

3. 解：

A 25℃，V 101.325kPa	→	B 2V	→	C 100℃， 2V	→	D 100℃， 4V	→	E 25℃

$\Delta U=0$， $\Delta H=0$；

$W_1=0$ ， $W_2=0$，

$$W_3=-nRT\ln\frac{V_{\mathrm{D}}}{V_{\mathrm{C}}}=-\left[1\times 8.3145\times\left(100+273.15\right)\times\ln 2\right]\mathrm{J}=-2151\mathrm{J}$$

$$W_4=\Delta U_4=nC_{V,\mathrm{m}}\left(T_{\mathrm{E}}-T_{\mathrm{D}}\right)=\left[1\times\frac{3}{2}\times 8.3145\times\left(25-100\right)\right]\mathrm{J}=-935\,\mathrm{J}$$

$\therefore\quad W=-3086\mathrm{J}$， $Q=\Delta U-W=3086\mathrm{J}$，

$$\Delta S=\Delta S_{\mathrm{A-D}}+\Delta S_{\mathrm{D-E}}=\Delta S_{\mathrm{A-D}}=nC_{V,\mathrm{m}}\ln\frac{T_{\mathrm{D}}}{T_{\mathrm{A}}}+nR\ln\frac{V_{\mathrm{D}}}{V_{\mathrm{A}}}$$

$$=\left(1\times\frac{3}{2}\times 8.3145\ln\frac{100+273.15}{25+273.15}+1\times 8.3145\ln\frac{4}{1}\right)\mathrm{J\cdot K^{-1}}=14.32\mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

$\Delta A=\Delta U-T\Delta S=\left(0-298.15\times 14.32\right)\mathrm{J}=-4270\mathrm{J}$，　$\Delta G=\Delta A=-4270\mathrm{J}$ 。

4. 解：

$$\begin{tikzcd}
\begin{array}{c}1\mathrm{mol}\ H_2O(g)\\ 101325\mathrm{Pa}，200℃\end{array} \arrow[r, "\Delta S"] \arrow[d, "\Delta S_1"'] & \begin{array}{c}1\mathrm{mol}\ H_2O(l)\\ 101325\mathrm{Pa}，25℃\end{array} \\
\begin{array}{c}1\mathrm{mol}\ H_2O(g)\\ 101325\mathrm{Pa}，100℃\end{array} \arrow[r, "\Delta S_2"] & \begin{array}{c}1\mathrm{mol}\ H_2O(l)\\ 101325\mathrm{Pa}，100℃\end{array} \arrow[u, "\Delta S_3"']
\end{tikzcd}$$

$$\Delta S_1=\int_{T_1}^{T_2}\frac{nC_{p,\mathrm{m(g)}}}{T}\mathrm{d}T$$
$$=\left[30.21\ln\frac{100+273.15}{200+273.15}+9.92\times10^{-3}\times\left(100-200\right)\right]\mathrm{J\cdot K^{-1}}=-8.165\mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

$$\Delta S_2=\frac{\Delta H}{T_2}=-\frac{18.02\times2256}{373.15}\mathrm{J\cdot K^{-1}}=-108.95\mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

$$\Delta S_3=\int_{T2}^{T3}\frac{nC_{p,\mathrm{m(l)}}}{T}\mathrm{d}T=\left(18.02\times4.18\ln\frac{25+273.15}{100+273.15}\right)\mathrm{J\cdot K^{-1}}=-16.90\mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

$$\Delta S=\Delta S_1+\Delta S_2+\Delta S_3=-134.02\,\mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

5. 解：

$$\begin{tikzcd}
\begin{array}{c}\mathrm{A}\\ 0.5\mathrm{mol}\\ 27.0℃\\ 10\mathrm{dm}^3\end{array} \arrow[r] & \begin{array}{c}\mathrm{B}\\ 0.5\mathrm{mol}\\ 27.0℃\\ 1\mathrm{dm}^3\end{array} \arrow[r] & \begin{array}{c}\mathrm{C}\\ 0.5\mathrm{mol}\\ \\ 10\mathrm{dm}^3\end{array}
\end{tikzcd}$$

$$\gamma=\frac{C_{p,\mathrm{m}}}{C_{V,\mathrm{m}}}=\frac{7}{2}R\Big/\frac{5}{2}R=\frac{7}{5}，\qquad \gamma-1=\frac{2}{5}$$

$$T_{\mathrm{C}}=\left(\frac{V_{\mathrm{B}}}{V_{\mathrm{C}}}\right)^{\gamma-1}T_{\mathrm{B}}=\left(\frac{1}{10.0}\right)^{\frac{2}{5}}\times\left(27.0+273.15\right)\mathrm{K}=119.5\mathrm{K}$$

$$\Delta U = nC_{V,\mathrm{m}}(T_\mathrm{C} - T_\mathrm{A}) = 0.5\times\frac{5}{2}\times 8.3145(119.5-300.15)\mathrm{J} = -1878\mathrm{J}$$

$$\Delta H = nC_{p,\mathrm{m}}(T_\mathrm{C} - T_\mathrm{A}) = 0.5\times\frac{7}{2}\times 8.3145(119.5-300.15)\mathrm{J} = -2629\,\mathrm{J}$$

$$\Delta S = nC_{V,\mathrm{m}}\ln\frac{T_\mathrm{C}}{T_\mathrm{A}} = \left(0.5\times\frac{5}{2}\times 8.3145\ln\frac{119.5}{300.15}\right)\mathrm{J\cdot K^{-1}} = -9.57\mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

$$Q = Q_1 + Q_2 = -W_1 = nRT\ln\frac{V_\mathrm{B}}{V_\mathrm{A}} = \left(0.5\times 8.3145\times 300.15\ln\frac{1}{10.0}\right)\mathrm{J} = -2873\,\mathrm{J}$$

$$W = \Delta U - Q = [-1878-(-2873)]\mathrm{J} = 995\mathrm{J}$$

6. 解： (1) $\ln\dfrac{p_2^*}{p_1^*} = -\dfrac{\Delta_{\mathrm{vap}}H_\mathrm{m}}{R}\left(\dfrac{1}{T_2}-\dfrac{1}{T_1}\right)$，

即 $\ln\dfrac{101.325}{37.60} = -\dfrac{35.27\times10^3}{8.3145}\left(\dfrac{1}{T_2/\mathrm{K}}-\dfrac{1}{40+273.15}\right)$，$T_2 = 337.88\mathrm{K}$ 。

$$\Delta H = n\Delta_{\mathrm{vap}}H_\mathrm{m} = (1.50\times 35.27)\mathrm{kJ} = 52.91\mathrm{kJ}$$

$$\Delta U = \Delta H - \Delta(pV) \approx \Delta H - (nRT - 0) = \left(52.91 - 1.50\times 8.3145\times 337.88\times10^{-3}\right)\mathrm{kJ}$$

$$= 48.70\mathrm{kJ}$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} = \left(\frac{52.91\times10^3}{337.88}\right)\mathrm{J\cdot K^{-1}} = 156.6\mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S = -4.21\ \mathrm{kJ} \qquad (\Delta A = W_R \approx -nRT = -4.21)\ \mathrm{kJ}$$

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

$Q = \Delta U - W = \Delta U = 48.70\ \mathrm{kJ}$

(2) $\Delta S - \dfrac{Q}{T_{环}} = \left(156.6 - \dfrac{48.70\times10^3}{337.88}\right)\mathrm{J\cdot K^{-1}} = 12.5\mathrm{J\cdot K^{-1}} > 0$，

或 $-\Delta A > -W$，为不可逆过程。

7. 解： $\Delta G = \displaystyle\int_{p1}^{p2} V\mathrm{d}\,p = V(p_2 - p_1) = \frac{nM}{\rho}(p_2 - p_1)$

$$= \left[\frac{1\times 200.61}{13.534}\times10^{-6}\times(10-0.1)\times10^6\right]\mathrm{J} = 146.7\,\mathrm{J}$$

$$\Delta S = \int_{p1}^{p2}\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}\,p = -\int_{p1}^{p2}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}\,p = -\int_{p1}^{p2}\alpha V\,\mathrm{d}\,p = -\alpha V(p_2 - p_1)$$

$$= -\left[1.82\times10^{-4}\times\frac{1\times200.61}{13.534}\times10^{-6}\times(10-0.1)\times10^{6}\right]\mathrm{J\cdot K^{-1}} = -0.0267\,\mathrm{J\cdot K^{-1}}$$