

Name: 陈稼霖
StudentID: 45875852

Problem 3.1. 证明下列平衡判据（假设 $S > 0$ ）：

- (a) 在 S 、 V 不变的情形下，稳定平衡态的 U 最小。
- (b) 在 S 、 p 不变的情形下，稳定平衡态的 H 最小。
- (c) 在 H 、 p 不变的情形下，稳定平衡态的 S 最大。
- (d) 在 F 、 V 不变的情形下，稳定平衡态的 T 最小。
- (e) 在 G 、 p 不变的情形下，稳定平衡态的 T 最小。
- (f) 在 U 、 S 不变的情形下，平衡态的 V 最小。
- (g) 在 F 、 T 不变的情形下，平衡态的 V 最小。

Solution:

- (a) 根据热力学第二定律

$$\delta U \leq T\delta S + \delta W \quad (1)$$

在 S 、 V 不变的情形下, $\delta S = 0, \delta W = 0$, 从而

$$\delta U \leq 0 \quad (2)$$

当 U 达到最小时, 必有

$$\delta U = 0 \quad (3)$$

系统无法发生任何宏观变化而处于稳定的平衡状态, 故在 S 、 V 不变的情形下, 稳定平衡态的 U 最小。

- (b) 在 S 、 p 不变的情形下, $\delta S = 0, \delta W = -p\delta V$, 从而

$$\delta U \leq -p\delta V \quad (4)$$

$$\implies \delta H = \delta U + p\delta V \leq 0 \quad (5)$$

当 H 达到最小时, 必有

$$\delta H = 0 \quad (6)$$

系统无法发生任何宏观变化而处于稳定的平衡状态, 故在 S 、 p 不变的情形下, 稳定平衡态的 H 最小。

- (c) 由

$$H = U + pV \quad (7)$$

得

$$\delta H = \delta U + V\delta p + p\delta V \leq T\delta S + \delta W + p\delta V + V\delta p \quad (8)$$

Name: 陈稼霖
StudentID: 45875852

在 H 、 p 不变的情形下, $\delta H = 0, \delta p = 0, dW = -pdV$, 从而

$$T\delta S \geq 0 \quad (9)$$

当 S 达到最小时, 必有

$$\delta S = 0 \quad (10)$$

系统无法发生任何宏观变化而处于稳定的平衡状态, 故在 H 、 p 不变的情形下, 稳定平衡态的 S 最大。

(d) 由

$$F = U - TS \quad (11)$$

得

$$\delta F = \delta U - S\delta T - T\delta S \leq -S\delta T + dW \quad (12)$$

在 F 、 V 不变的情形下, $\delta F = 0, dW = 0$, 从而

$$S\delta T \leq 0 \quad (13)$$

当 T 达到最小时, 必有

$$\delta T = 0 \quad (14)$$

系统无法发生任何宏观变化而处于稳定的平衡状态, 故在 F 、 V 不变的情形下, 稳定平衡态的 T 最小。

(e) 由

$$G = U - TS + pV \quad (15)$$

得

$$\delta G = \delta U - S\delta T - T\delta S + V\delta p + p\delta V \leq dW - S\delta T + V\delta p + p\delta V \quad (16)$$

在 G 、 p 不变的情形下, $\delta G = 0, \delta p = 0, dW = -p\delta V$, 从而

$$S\delta T \leq 0 \quad (17)$$

当 T 达到最小时, 必有

$$\delta T = 0 \quad (18)$$

系统无法发生任何宏观变化而处于稳定的平衡状态, 故在 G 、 p 不变的情形下, 稳定平衡态的 T 最小。

(f) 根据热力学第二定律

$$\delta U \leq T\delta S + dW \quad (19)$$

在 U 、 S 不变的情形下, $\delta U = 0, \delta S = 0$, 从而

$$dW \geq 0 \quad (20)$$

Name: 陈稼霖
StudentID: 45875852

当 V 达到最小时，外界无法再压缩系统以对系统做功，从而

$$dW = 0 \quad (21)$$

系统无法发生任何宏观变化而处于稳定的平衡状态，故在 U 、 S 不变的情形下，平衡态的 V 最小。

(g) 根据

$$F = U - TS \quad (22)$$

得

$$\delta F = \delta U - S\delta T - T\delta S \leq -S\delta T + dW \quad (23)$$

在 F 、 T 不变的情形下， $\delta F = 0, \delta T = 0$ ，从而

$$dW \geq 0 \quad (24)$$

当 V 达到最小时，外界无法再压缩系统以对系统做功，从而

$$dW = 0 \quad (25)$$

系统无法发生任何宏观变化而处于稳定的平衡状态，故在 F 、 T 不变的情形下，平衡态的 V 最小。

□

Problem 3.5. 求证：

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{T,V} - \mu = -T \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,n}$$

Solution: 开系的内能

$$U = G + TS + pV \quad (26)$$

微分得

$$dU = TdS - pdV + \mu dn \quad (27)$$

恒温恒容下关于 n 偏求导得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{T,V} = T \left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{T,V} + \mu \quad (28)$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{T,V} - \mu = T \left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{T,V} \quad (29)$$

开系的自由能的微分

$$dF = -SdT - pdV + \mu dn \quad (30)$$

Name: 陈稼霖
StudentID: 45875852

恒温恒容下关于 n 求偏导得

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_{T,V} = \mu \quad (31)$$

μ 在恒容闭系条件下关于 T 求偏导

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,n} = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_{T,V}\right)_{V,n} = \left(\frac{\partial}{\partial n} \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,n}\right)_{T,V} = -\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{T,V} \quad (32)$$

将上式回代式(29)即得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{T,V} - \mu = -T \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,n} \quad (33)$$

□

Problem 3.7. 试证明在相变中物质的摩尔内能的变化为

$$\Delta U_m = L \left(1 - \frac{p}{T} \frac{dT}{dp}\right)$$

如果一相是气相，可看做理想气体，另一相是凝聚相，试将公式化简。

Solution: 物质内能

$$U_m = H_m - pV \quad (34)$$

当发生相变时，温度和压强不变，

$$\Delta U_m = \Delta H_m - p\Delta V_m = L - p\Delta V_m \quad (35)$$

将克拉珀龙方程

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T\Delta V_m}{L} \quad (36)$$

代入即得

$$\Delta U_m = L \left(1 - \frac{p}{T} \frac{dT}{dp}\right) \quad (37)$$

当一相是气相，可看做理想气体，另一相是凝聚相，则克拉珀龙方程可简化为

$$\frac{dp}{dT} = \frac{Lp}{RT^2} \quad (38)$$

代入可得

$$\Delta U_m = L \left(1 - \frac{RT}{L}\right) \quad (39)$$

□

Problem 3.9. 以 c_α^β 表示在维持 β 相和 α 两相平衡的条件下1mol β 相物质升高1K所吸收的热量，称为 β 相的两相平衡摩尔热容量。试证明

$$c_\alpha^\beta = c_p^\alpha - \frac{L}{V_m^\beta - V_m^\alpha} \left(\frac{\partial V_m^\beta}{\partial T}\right)$$

如果 β 相是蒸汽，可看作理想气体， α 是凝聚相，上式可化简为

$$c_\alpha^\beta = c_p^\beta - \frac{L}{T}$$

并说明为什么饱和蒸汽的热容量有可能是负的。

Name: 陈稼霖
StudentID: 45875852

Solution: 热容量定义

$$c_{\beta}^{\alpha} = \lim_{dT \rightarrow 0} \frac{dQ}{dT} \quad (40)$$

对可逆过程

$$dS_m^{\beta} = \frac{dQ}{T} \quad (41)$$

从而

$$c_{\beta}^{\alpha} = \lim_{dT \rightarrow 0} T \frac{dS_m^{\beta}}{dT} = T \frac{dS_m^{\beta}}{dT} = T \left(\frac{\partial S_m^{\beta}}{\partial T} \right)_p + T \left(\frac{\partial S_m^{\beta}}{\partial p} \right)_T \frac{dp}{dT} \quad (42)$$

其中

$$T \left(\frac{\partial S_m^{\beta}}{\partial T} \right)_p = C_p^{\beta} \quad (43)$$

$$\left(\frac{\partial S_m^{\beta}}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V_m^{\beta}}{\partial T} \right)_p \quad (44)$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(V_m^{\beta} - V_m^{\alpha})} \quad (45)$$

代入即得

$$c_{\alpha}^{\beta} = C_p^{\beta} - \frac{L}{V_m^{\beta} - V_m^{\alpha}} \left(\frac{\partial V_m^{\beta}}{\partial T} \right)_p \quad (46)$$

若 β 相可视为理想气体, 则

$$p^{\beta} V_m^{\beta} = RT \Rightarrow \left(\frac{dV_m^{\beta}}{dT} \right)_p = \frac{R}{p_m^{\beta}} \quad (47)$$

α 是凝聚相, 则 $V_m^{\alpha} = 0$ 可忽略, 故

$$c_{\alpha}^{\beta} = c_p^{\beta} - \frac{LR}{V_m^{\beta} p_m^{\beta}} = c_p^{\beta} - \frac{L}{T} \quad (48)$$

当 $c_p^{\beta} < \frac{L}{T}$ 时, c_{α}^{β} 为负。□

Problem 3.11. 根据式(3.4.7) $\frac{1}{p} \frac{dp}{dT} = \frac{L}{RT^2}$, 利用上题的结果 $\frac{dL}{dT} = c_p^{\alpha} - c_p^{\beta}$ 计及潜热 L 是温度的函数, 但假设温度的变化范围不大, 定压热容量可以看作常数, 证明蒸汽压方程可以表为

$$\ln p = A - \frac{B}{T} + C \ln T$$

Solution: 由

$$\frac{dL}{dT} = c_p^{\alpha} - c_p^{\beta} \quad (49)$$

且定压热容量可视为常数的假设, 积分得

$$L = L_0 + (c_p^{\alpha} - c_p^{\beta})T \quad (50)$$

代入

$$\frac{1}{p} \frac{dp}{dT} = \frac{L}{RT^2} \quad (51)$$

Name: 陈稼霖
StudentID: 45875852

得

$$\frac{dp}{p} = \frac{L_0}{RT^2} dT + \frac{c_p^\alpha - c_p^\beta}{RT} dT \quad (52)$$

两边积分得

$$\ln p = A - \frac{L_0}{RT} + \frac{c_p^\alpha - c_p^\beta}{R} \ln T \quad (53)$$

即

$$\ln p = A - \frac{B}{T} + C \ln T \quad (54)$$

□

Problem 3.16. 证明爱伦菲斯特公式

$$\begin{aligned} \frac{dp}{dT} &= \frac{\alpha^{(2)} - \alpha^{(1)}}{\kappa^{(2)} - \kappa^{(1)}} \\ \frac{dp}{dT} &= \frac{c_p^{(2)} - c_p^{(1)}}{Tv(\alpha^{(2)} - \alpha^{(1)})} \end{aligned}$$

Solution: 二级相变在临近的相变点 (T, p) 和 $(T + dT, p + dp)$ 两相比熵和比体积变化相等

$$dS_m^{(1)} = dS_m^{(2)} \quad (55)$$

$$dV_m^{(1)} = dV_m^{(2)} \quad (56)$$

将比熵视为温度和压强的函数

$$S_m = S_m(T, p) \quad (57)$$

微分得

$$\begin{aligned} ds &= \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T dp \\ &= \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p dp \\ &= \frac{C_p}{T} dT - V_m \alpha dp \end{aligned} \quad (58)$$

从而

$$\frac{C_p^{(1)}}{T} dT - V_m^{(1)} \alpha^{(1)} dp = \frac{C_p^{(2)}}{T} dT - V_m^{(2)} \alpha^{(2)} dp \quad (59)$$

$$\Rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{C_p^{(2)} - C_p^{(1)}}{TV_m(\alpha^{(2)} - \alpha^{(1)})} \quad (60)$$

将比体积也视为温度和压强的函数

$$V_m = V_m(T, p) \quad (61)$$

Name: 陈稼霖
StudentID: 45875852

微分得

$$\begin{aligned} dV_m &= \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_T dp \\ &= V_m \alpha dT - V_m \kappa dp \end{aligned} \quad (62)$$

从而

$$V_m^{(1)} \alpha^{(1)} dT - V_m^{(1)} \kappa^{(1)} dp = V_m^{(2)} \alpha^{(2)} dT - V_m^{(2)} \kappa^{(2)} dp \quad (63)$$

由于二级相变中两相的比体积相等, $V_m^{(1)} = V_m^{(2)}$, 故

$$\alpha^{(1)} dT - \kappa^{(1)} dp = \alpha^{(2)} dT - \kappa^{(2)} dp \quad (64)$$

$$\Rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{\alpha^{(2)} - \alpha^{(1)}}{\kappa^{(2)} - \kappa^{(1)}} \quad (65)$$

□

Problem 4.1. 若将 U 看作独立变数 T, V, n_1, \dots, n_k 的函数, 试证明:

$$(a) \quad U = \sum_i n_i \frac{\partial U}{\partial n_i} + V \frac{\partial U}{\partial V}$$

$$(b) \quad u_i = \frac{\partial U}{\partial n_i} + v_i \frac{\partial U}{\partial V}$$

Solution:

(a) U 为 V, n_1, \dots, n_k 的一次齐函数

$$U(T, \lambda V, \lambda n_1, \dots, \lambda n_k) = \lambda U(T, V, n_1, \dots, n_k) \quad (66)$$

根据欧拉定理, 上式两边同关于 λ 求导即得

$$V \frac{\partial U}{\partial V} + \sum_{i=1}^k n_i \frac{\partial U}{\partial n_i} = U \quad (67)$$

(b) (a) 中结论式关于 n_i 求偏导得

$$u_i = \frac{\partial U}{\partial n_i} = \frac{\partial U}{\partial n_i} + \frac{\partial V}{\partial n_i} \frac{\partial U}{\partial V} \quad (68)$$

总体积

$$V = \sum_{i=1}^k n_i v_i \quad (69)$$

在定温定压其他物质摩尔数不变的条件下, 关于 n_i 求偏导得

$$v_i = \frac{\partial V}{\partial n_i} \quad (70)$$

代入式(68)中即得

$$u_i = \frac{\partial U}{\partial n_i} + v_i \frac{\partial U}{\partial V} \quad (71)$$

Name: 陈稼霖
StudentID: 45875852

□

Problem 4.3. 二元理想溶液具有下列形式的化学势:

$$\mu_1 = g_1(T, p) + RT \ln x_1$$

$$\mu_2 = g_2(T, p) + RT \ln x_2$$

其中 $g_i(T, p)$ 为纯 i 组元的化学势, x_i 是溶液中 i 组元的摩尔分数。当物质的量分别为 n_1 、 n_2 的两种纯液体在等温等压下合成理想溶液时, 试证明混合前后

(a) 吉布斯函数的变化为

$$\Delta G = RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2)$$

(b) 体积不变 $\Delta V = 0$

(c) 熵变 $\Delta S = -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2)$

(d) 焓变 $\Delta H = 0$, 因而没有混合热。

(e) 内能变化为何?

Solution:

(a) 混合前, 1组元和2组元的吉布斯函数分别为

$$G_1 = n_1 g_1(T, p) \quad (72)$$

$$G_2 = n_2 g_2(T, p) \quad (73)$$

混合后, 二元理想溶液的吉布斯函数

$$G = n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2 = n_1 [g_1(T, p) + RT \ln x_1] + n_2 [g_2(T, p) + RT \ln x_2] \quad (74)$$

混合前后吉布斯函数的变化为

$$\Delta G = G - G_1 - G_2 = RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \quad (75)$$

(b) 混合前, 1组元和2组元的体积分别为

$$V_1 = \frac{\partial G_1}{\partial p} = n_1 \frac{\partial g_1(T, p)}{\partial p} \quad (76)$$

$$V_2 = \frac{\partial G_2}{\partial p} = n_2 \frac{\partial g_2(T, p)}{\partial p} \quad (77)$$

混合后, 二元理想溶液的体积

$$V = \frac{\partial G}{\partial p} = n_1 \frac{\partial g_1(T, p)}{\partial p} + n_2 \frac{\partial g_2(T, p)}{\partial p} \quad (78)$$

混合前后, 体积不变

$$\Delta V = V - V_1 - V_2 = 0 \quad (79)$$

Name: 陈稼霖
StudentID: 45875852

(c) 混合前, 1组元和2组元的熵分别为

$$S_1 = -\frac{\partial G}{\partial T} = -n_1 \frac{\partial g_1(T, p)}{\partial T} \quad (80)$$

$$S_2 = -\frac{\partial G}{\partial T} = -n_2 \frac{\partial g_2(T, p)}{\partial T} \quad (81)$$

混合后, 二元理想溶液的熵

$$S = -\frac{\partial G}{\partial T} = -n_1 \left[\frac{\partial g_1(T, p)}{\partial T} + R \ln x_1 \right] - n_2 \left[\frac{\partial g_2(T, p)}{\partial T} + R \ln x_2 \right] \quad (82)$$

混合前后, 熵变

$$\Delta S = S - S_1 - S_2 = -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \quad (83)$$

(d) 混合前, 1组元和2组元的焓分别为

$$H_1 = G_1 + S_1 T = n_1 g_1(T, p) - n_1 \frac{\partial g_1(T, p)}{\partial T} \quad (84)$$

$$H_2 = G_2 + S_2 T = n_2 g_2(T, p) - n_2 \frac{\partial g_2(T, p)}{\partial T} \quad (85)$$

混合后, 二元理想溶液的焓

$$H = G + S = n_1 \left[g_1(T, p) - \frac{\partial g_1(T, p)}{\partial T} \right] + n_2 \left[g_2(T, p) - \frac{\partial g_2(T, p)}{\partial T} \right] \quad (86)$$

混合前后, 焓不变

$$\Delta H = H - H_1 - H_2 = 0 \quad (87)$$

因而没有混合热。

(e) 混合前, 1组元和2组元的内能分别为

$$U_1 = H_1 - pV_1 = n_1 g_1(T, p) - n_1 \frac{\partial g_1(T, p)}{\partial T} - pn_1 \frac{\partial g_1(T, p)}{\partial p} \quad (88)$$

$$U_2 = H_2 - pV_2 = n_2 g_2(T, p) - n_2 \frac{\partial g_2(T, p)}{\partial T} - pn_2 \frac{\partial g_2(T, p)}{\partial p} \quad (89)$$

混合后, 二元理想溶液的内能为

$$U = H - pV = n_1 \left[g_1(T, p) - \frac{\partial g_1(T, p)}{\partial T} \right] + n_2 \left[g_2(T, p) - \frac{\partial g_2(T, p)}{\partial T} \right] - p \left[n_1 \frac{\partial g_1(T, p)}{\partial p} + n_2 \frac{\partial g_2(T, p)}{\partial p} \right] \quad (90)$$

混合前后, 内能不变

$$\Delta U = U - U_1 - U_2 = 0 \quad (91)$$

□

Name: 陈稼霖
StudentID: 45875852

Problem 4.6. 如图4.6所示，开口玻璃管底端有半透膜将管中糖水的水溶液与容器内的水隔开。半透膜只让水透过，不让糖透过。实验发现，糖水溶液的液面比例的液面比容器内水的液面上升一个高度 h ，表明糖水溶液的压强 p 与水的压强 p_0 之差 $p - p_0 = \rho gh$ 。这一压强差称为渗透压。试证明，糖水与水达到平衡时有

$$g_1(T, p) + RT \ln(1 - x) = g_1(T, p_0)$$

其中 g_1 为纯水的摩尔吉布斯函数， x 是糖水中糖的摩尔分数， $x = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1} \ll 1$ 。试据此证明

$$p - p_0 = \frac{n_2 RT}{V}$$

其中 V 是糖水溶液的体积。

Solution: 将糖水视为混合理想气体，其中水的化学势为

$$\mu_1 = RT[\varphi_1(T) + \ln p_1] \quad (92)$$

关于水的摩尔分数 $x^L = 1 - x$ 求导得

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x^L}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p_i}\right)_{T,p} \left(\frac{\partial p_i}{\partial x^L}\right)_{T,p} = \frac{RT}{p_1} \left(\frac{\partial p_1}{\partial x^L}\right)_{T,p} = RT \frac{\partial}{\partial x^L} \ln p_1 = RT \frac{\partial}{\partial x^L} \ln xp = \frac{RT}{x^L} \quad (93)$$

积分得糖水中水的化学势

$$\mu_1 = g_1(T, p) + RT \ln x^L = g_1(T, p) + RT \ln(1 - x) \quad (94)$$

令 $x^L \rightarrow 1$ ，则 $\mu_1 = g_1(T, p)$ ，故 $g_1(T, p)$ 为纯水的化学势。水作为能透过半透膜的组员，其在膜两边的化学势相等，即

$$g_1(T, p) + RT \ln(1 - x) = g_1(T, p_0) \quad (95)$$

对 $g_1(T, p)$ 做一阶泰勒展开

$$g_1(T, p) - g_1(T, p_0) = \left(\frac{\partial g_1}{\partial p}\right)_T (p - p_0) = V_m(p - p_0) \quad (96)$$

其中 V_m 为纯水的摩尔体积。

$$\Rightarrow p - p_0 = \frac{g_1(T, p) - g_1(T, p_0)}{V_m} = -\frac{RT \ln(1 - x)}{V_m} \quad (97)$$

由于 $x = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1} \ll 1$ ，有近似 $\ln(1 - x) = -\frac{n_2}{n_1}$ ，故

$$p - p_0 = \frac{n_2 RT}{n_1 V_m} = \frac{n_2 RT}{V} \quad (98)$$

□

Name: 陈稼霖
StudentID: 45875852

Problem 4.8. 绝热容器中有隔板隔开，两边分别装有 n_1 mol和 n_2 mol的理想气体，温度同为 T ，压强分别为 p_1 和 p_2 。今将隔板抽去，

- (a) 试求气体混合后的压强；
- (b) 如果两种气体是不同的，计算混合后的熵增；
- (c) 如果两种气体是相同的，计算混合后的熵增。

Solution:

- (a) 隔板两边的体积分别为

$$V_1 = \frac{n_1 RT}{p_1} \quad (99)$$

$$V_2 = \frac{n_2 RT}{p_2} \quad (100)$$

隔板抽去后的总体积

$$V = V_1 + V_2 = RT \left(\frac{n_1}{p_1} + \frac{n_2}{p_2} \right) \quad (101)$$

气体混合后的压强为

$$p = \frac{(n_1 + n_2)RT}{V} = \frac{(n_1 + n_2)p_1 p_2}{(n_1 p_2 + n_2 p_1)} \quad (102)$$

- (b) 若两种气体不同，混合前两种气体的熵分别为

$$S_1 = n_1 \left[\int c_{p1} \frac{dT}{T} - R \ln p_1 + s_{10} \right] = n_1 (c_{p1} \ln T - R \ln p_1 + s_{10}) \quad (103)$$

$$S_2 = n_2 \left[\int c_{p2} \frac{dT}{T} - R \ln p_2 + s_{20} \right] = n_2 (c_{p2} \ln T - R \ln p_2 + s_{20}) \quad (104)$$

混合后气体的熵为

$$S = n_1 (c_{p1} \ln T - R \ln \frac{n_1}{n_1 + n_2} p + s_{10}) + n_2 (c_{p2} \ln T - R \ln \frac{n_2}{n_1 + n_2} p + s_{20}) \quad (105)$$

混合后的熵增加值为

$$\begin{aligned} \Delta S &= S - S_1 - S_2 = -n_1 R \ln \left(\frac{n_1}{n_1 + n_2} \frac{p}{p_1} \right) - n_2 R \ln \left(\frac{n_2}{n_1 + n_2} \frac{p}{p_2} \right) \\ &= R \left[n_1 \ln \left(\frac{n_1 p_2 + n_2 p_1}{n_1 p_2} \right) + n_2 \ln \left(\frac{n_1 p_2 + n_2 p_1}{n_2 p_1} \right) \right] \end{aligned} \quad (106)$$

- (c) 若两种气体相同，混合前两种气体的熵分别为

$$S_1 = n_1 (c_p \ln T - R \ln p_1 + s_0) \quad (107)$$

$$S_2 = n_2 (c_p \ln T - R \ln p_2 + s_0) \quad (108)$$

Name: 陈稼霖
StudentID: 45875852

混合后气体的熵为

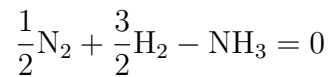
$$S = (n_1 + n_2)(c_p \ln T - R \ln p + s_0) \quad (109)$$

混合后的熵增加值为

$$\begin{aligned} \Delta S &= S - S_1 - S_2 = -R(n_1 \ln \frac{p}{p_1} + n_2 \ln \frac{p}{p_2}) \\ &= R \left[n_1 \ln \left(\frac{n_1 p_2 + n_2 p_1}{(n_1 + n_2) p_2} \right) + n_2 \ln \left(\frac{n_1 p_2 + n_2 p_1}{(n_1 + n_2) p_1} \right) \right] \end{aligned} \quad (110)$$

□

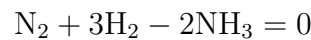
Problem 4.9. 试证明，在 NH_3 分解为 N_2 和 H_2 的反应中



平衡常量可表为

$$K_p = \frac{\sqrt{27}}{4} \times \frac{\varepsilon^2}{1 - \varepsilon^2} p$$

如果将反应方程式写作



平衡量为何？

Solution: 对于第一个方程，根据平衡常量的定义

$$K_p = p^\nu \prod_i x_i^{\nu_i} = \frac{x_1^{\frac{1}{2}} x_2^{\frac{3}{2}}}{x_3} p \quad (111)$$

设原有 n_0 mol的 NH_3 ，分解度为 ε ，则分解后各物质量

$$n_1 = \frac{1}{2} \varepsilon n_0 \quad (112)$$

$$n_2 = \frac{3}{2} \varepsilon n_0 \quad (113)$$

$$n_3 = (1 - \varepsilon) n_0 \quad (114)$$

分解后总物质量

$$n = n_1 + n_2 + n_3 = (1 + \varepsilon) n_0 \quad (115)$$

分解后各物质摩尔分数

$$x_1 = \frac{n_1}{n} = \frac{\varepsilon}{2(1 + \varepsilon)} \quad (116)$$

$$x_2 = \frac{n_2}{n} = \frac{3\varepsilon}{2(1 + \varepsilon)} \quad (117)$$

$$x_3 = \frac{n_3}{n} = \frac{1 - \varepsilon}{1 + \varepsilon} \quad (118)$$

$$(119)$$

Name: 陈稼霖
StudentID: 45875852

代入式(111)得

$$K_p = \frac{3\sqrt{3}}{4} \frac{\varepsilon^2}{1 - \varepsilon^2} p \quad (120)$$

对于第二个方程, 根据平衡常量的定义

$$K_p = p^\nu \prod_i x_i^{\nu_i} = \frac{x_1 x_2^3}{x_3^2} p^2 = \frac{27}{16} \frac{\varepsilon^4}{(1 - \varepsilon^2)^2} p^2 \quad (121)$$

□

Problem 4.10. $n_0\nu_1$ mol的气体 A_1 和 $n_0\nu_2$ mol的气体 A_2 的混合物在温度 T 和压强 p 下所占体积为 V_0 , 当发生化学变化

$$\nu_3 A_3 + \nu_4 A_4 - \nu_1 A_1 - \nu_2 A_2 = 0$$

并在相同的温度和压强下达到平衡时, 其体积为 \tilde{V} 。试证明反应度 ε 为

$$\varepsilon = \frac{\tilde{V} - V_0}{V_0} \cdot \frac{\nu_1 + \nu_2}{\nu_3 + \nu_4 - \nu_1 - \nu_2}$$

Solution: 反应前状态方程

$$pV_0 = n_0(\nu_1 + \nu_2)RT \quad (122)$$

设反应度为 ε , 则反应后各气体组分的物质量

$$n_1 = n_0\nu_1(1 - \varepsilon) \quad (123)$$

$$n_2 = n_0\nu_2(1 - \varepsilon) \quad (124)$$

$$n_3 = n_0\nu_3\varepsilon \quad (125)$$

$$n_4 = n_0\nu_4\varepsilon \quad (126)$$

反应后状态方程

$$p\tilde{V} = (n_1 + n_2 + n_3 + n_4)RT = n_0(\nu_1(1 - \varepsilon) + \nu_2(1 - \varepsilon) + \nu_3\varepsilon + \nu_4\varepsilon)RT \quad (127)$$

联立式(122)和(127), 得

$$\varepsilon = \frac{\tilde{V} - V_0}{V_0} \cdot \frac{\nu_1 + \nu_2}{\nu_3 + \nu_4 - \nu_1 - \nu_2} \quad (128)$$

□