

3-1 (原 3.1 题)

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, 稳定平衡态的 V 最小.
- (g) 在 F, T 不变的情形下, 稳定平衡态的 V 最小.

解 根据热力学第二定律的数学表述式(1.16.4), 在给定外加约束条件下, 系统围绕某一状态自发发生无穷小的变动时必有

$$\delta U < T\delta S + dW \quad (1)$$

式中 δU 和 δS 是变动前后内能和熵的改变, dW 是变动中外界所做的功, T 是变动中与系统交换热量的热源温度. 由于是讨论围绕某一状态的无穷小变动, 可以考虑热源和系统具有相同的温度 T . 下面根据式(1)就各种外加约束条件导出相应的平衡判据.

(a) 在 S, V 不变的情形下, 有

$$\delta S = 0,$$

$$dW = 0.$$

根据式(1), 在变动中必有

$$\delta U < 0. \quad (2)$$

如果系统达到了 U 为极小的状态, 它的内能不可能再减少, 系统就不可能自发发生任何宏观的变化而处在稳定的平衡状态, 因此, 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, 有

$$\delta S = 0,$$

$$dW = -pdV,$$

根据式(1), 在变动中必有

$$\delta U + p\delta V < 0,$$

或

$$\delta H < 0. \quad (3)$$

如果系统达到了 H 为极小的状态, 它的焓不可能再减少, 系统就不可能自发发生任何宏观的变化而处在稳定的平衡状态, 因此, 在 S, p 不变的情形下, 稳定平衡态的 H 最小.

(c) 根据焓的定义 $H=U+pV$ 和式(1)知在虚变动中必有

$$\delta H < T\delta S + V\delta p + p\delta V + dW.$$

在 H 和 p 不变的情形下,有

$$\begin{aligned}\delta H &= 0, \\ \delta p &= 0, \\ dW &= -p\delta V,\end{aligned}$$

在变动中必有

$$T\delta S > 0. \quad (4)$$

如果系统达到了 S 为极大的状态,它的熵不可能再增加,系统就不可能自发发生任何宏观的变化而处在稳定的平衡状态,因此,在 H, p 不变的情形下,稳定平衡态的 S 最大.

(d) 由自由能的定义 $F=U-TS$ 和式(1)知在虚变动中必有

$$\delta F < -S\delta T + dW.$$

在 F 和 V 不变的情形下,有

$$\begin{aligned}\delta F &= 0, \\ dW &= 0,\end{aligned}$$

故在变动中必有

$$S\delta T < 0. \quad (5)$$

由于 $S > 0$,如果系统达到了 T 为极小的状态,它的温度不可能再降低,系统就不可能自发发生任何宏观的变化而处在稳定的平衡状态,因此,在 F, V 不变的情形下,稳定平衡态的 T 最小.

(e) 根据吉布斯函数的定义 $G=U-TS+pV$ 和式(1)知在虚变动中必有

$$\delta G < -S\delta T + p\delta V + V\delta p - dW.$$

在 G, p 不变的情形下,有

$$\begin{aligned}\delta G &= 0, \\ \delta p &= 0, \\ dW &= -p\delta V,\end{aligned}$$

故在变动中必有

$$S\delta T < 0. \quad (6)$$

由于 $S > 0$,如果系统达到了 T 为极小的状态,它的温度不可能再降低,系统就不可能自发发生任何宏观的变化而处在稳定的平衡状态,因此,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,根据式(1)知在变动中必有

$$dW > 0. \quad (7)$$

上式表明,在 U, S 不变的情形下系统发生任何的宏观变化时,外界必做功,即系统的体积必缩小.如果系统已经达到了 V 为最小的状态,体积不可能再缩小,系统就不可能自发发生任何宏观的变化而处在稳定的平衡状态,因此,在 U, S 不变的情形下,稳定平衡态的 V 最小.

(g) 根据自由能的定义 $F=U-TS$ 和式(1)知在变动中必有

$$\delta F < -S\delta T + dW.$$

在 F, T 不变的情形下, 有

$$\delta F = 0,$$

$$\delta T = 0,$$

必有

$$dW > 0. \quad (8)$$

上式表明, 在 F, T 不变的情形下, 系统发生任何宏观的变化时, 外界必做功, 即系统的体积必缩小. 如果系统已经达到了 V 为最小的状态, 体积不可能再缩小, 系统就不可能自发发生任何宏观的变化而处在稳定的平衡状态, 因此, 在 F, T 不变的情形下, 稳定平衡态的 V 最小.

3-5 (原 3.5 题)

孤立系统含两个子系统. 子系统间可以通过做功和传热的方式交换能量. 试根据熵判据, 从 $\delta^2 S < 0$ 导出不等式:

$$\delta p^\alpha \delta V^\alpha - \delta T^\alpha \delta S^\alpha < 0 \quad \alpha = 1, 2$$

取 T, V 为自变量, 可得平衡稳定条件:

$$C_V^\alpha > 0, \left(\frac{\partial V^\alpha}{\partial p} \right)_T < 0, \alpha = 1, 2$$

取 S, p 为自变量, 可得平衡稳定条件:

$$C_p^\alpha > 0, \left(\frac{\partial V^\alpha}{\partial p} \right)_S < 0, \alpha = 1, 2.$$

解 考虑系统发生一个变动, 在变动中子系统 α 的内能、体积和熵有 δU^α 、 δV^α 和 δS^α 的变化. 根据热力学基本方程, 有

$$\delta S^\alpha = \frac{\delta U^\alpha + p^\alpha \delta V^\alpha}{T^\alpha}, \alpha = 1, 2 \quad (1)$$

将式(1)改写为

$$T^\alpha \delta S^\alpha = \delta U^\alpha + p^\alpha \delta V^\alpha \quad (2)$$

对上式求微分, 有

$$\delta T^\alpha \delta S^\alpha + T^\alpha \delta^2 S^\alpha = \delta^2 U^\alpha + \delta p^\alpha \delta V^\alpha + p^\alpha \delta^2 V^\alpha$$

由此可得子系统 α 的熵的二级微分为

$$\delta^2 S^\alpha = \frac{\delta^2 U^\alpha + p^\alpha \delta^2 V^\alpha + \delta p^\alpha \delta V^\alpha - \delta T^\alpha \delta S^\alpha}{T^\alpha} \quad (3)$$

熵是广延量, 系统的熵的二级微分 $\delta^2 S$ 等于两个子系统的熵的二级微分之和. 平衡稳定性要求

$$\delta^2 S = \sum_{\alpha=1,2} \frac{\delta^2 U^\alpha + p^\alpha \delta^2 V^\alpha + \delta p^\alpha \delta V^\alpha - \delta T^\alpha \delta S^\alpha}{T^\alpha} < 0 \quad (4)$$

但根据熵判据, 由达到平衡时熵的一级微分为零知

$$T^1 = T^2 = T, p^1 = p^2 = p \quad (5)$$

系统是孤立的, 系统的内能和体积在变动中应保持不变, 故有

$$\delta^2 U^1 + \delta^2 U^2 = 0, \delta^2 V^1 + \delta^2 V^2 = 0 \quad (6)$$

因此式(4)可约化为

$$\delta^2 S = \sum_{\alpha=1,2} \frac{\delta p^\alpha \delta V^\alpha - \delta T^\alpha \delta S^\alpha}{T^\alpha} < 0 \quad (7)$$

体积 V 和熵是广延量, 有 $\delta V^\alpha = n^\alpha \delta V_m^\alpha$, $\delta S^\alpha = n^\alpha \delta S_m^\alpha$, 故式(7)可改写为

$$\delta^2 S = \sum_{\alpha=1,2} n^\alpha \left(\frac{\delta p^\alpha \delta V_m^\alpha - \delta T^\alpha \delta S_m^\alpha}{T^\alpha} \right) < 0 \quad (8)$$

系统的平衡稳定性与 n^α 的取值无关, 式(8)要求

$$\delta p^\alpha \delta V_m^\alpha - \delta T^\alpha \delta S_m^\alpha < 0, \alpha = 1, 2 \quad (9)$$

或

$$\delta p^\alpha \delta V^\alpha - \delta T^\alpha \delta S^\alpha < 0, \alpha = 1, 2. \quad (10)$$

上式对两个子系统都成立,略去指标 α 不写,将上式改写为

$$\delta p \delta V - \delta T \delta S < 0 \quad (11)$$

如果取 T, V 为自变量.

$$\delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right) \delta V$$

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

代入式(11),可得

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T (\delta V)^2 + \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \right] (\delta T \delta V) - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V (\delta T)^2 < 0$$

考虑到麦氏关系(2.2.2)和式(2.2.5),即有

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T (\delta V)^2 - \frac{C_V}{T} (\delta T)^2 < 0 \quad (12)$$

由此可得平衡稳定条件

$$C_V > 0, \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T < 0 \quad (13)$$

如果取 S, p 为自变量

$$\delta T = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_p \delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S \delta p$$

$$\delta V = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \delta S + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S \delta p$$

由式(11)可得

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S (\delta p)^2 + \left[\left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p - \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S \right] (\delta S \delta p) - \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_p (\delta S)^2 < 0$$

考虑到麦氏关系(2.2.2)和式(2.2.8),即有

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S (\delta p)^2 - \frac{T}{C_p} (\delta S)^2 < 0 \quad (14)$$

由此可得平衡稳定性条件

$$C_p > 0, \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S < 0 \quad (15)$$

3-7 (原 3.7 题)

求证:

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

解 自由能 $F = U - TS$ 是以 T, V, n 为自变量的特性函数, 求 F 对 n 的偏导数 (T, V 不变), 有

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{T,V} - T\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{T,V}. \quad (1)$$

但由自由能的全微分

$$dF = -SdT - pdV + \mu dn$$

可得

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_{T,V} &= \mu, \\ \left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{T,V} &= -\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,n}, \end{aligned} \quad (2)$$

代入式(1), 即有

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{T,V} - \mu = -T\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,n}. \quad (3)$$

3-9 (原 3.9 题)

等温等压下两相共存时, 两相系统的定压热容 $C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$, 体胀系数 $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ 和等温压缩系数 $\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ 均趋于无穷, 试加以说明.

解 我们知道, 两相平衡共存时, 两相的温度、压强和化学势必须相等. 如果在平衡压强下, 令两相系统准静态地从外界吸取热量, 物质将从比熵较低的相准静态地转移到比熵较高的相, 过程中温度保持为平衡温度不变. 两相系统吸取热量而温度不变表明它的(定压)热容 C_p 趋于无穷. 在上述过程中两相系统的体积也将发生变化而温度保持不变, 说明两相系统的体胀系数 $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ 也趋于无穷. 如果在平衡温度下, 以略高(相差无穷小)于平衡压强的压强准静态地施加于两相系统, 物质将准静态地从比体积较高的相转移到比体积较低的相, 使两相系统的体积发生改变. 无穷小的压强导致有限的体积变化说明, 两相系统的等温压缩系数 $\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ 也趋于无穷.

3-11 (原 3.11 题)

在三相点附近, 固态氨的蒸气压方程为

$$\ln p = 27.92 - \frac{3754}{T}. \quad (\text{SI 单位})$$

液态氨的蒸气压方程为

$$\ln p = 24.38 - \frac{3063}{T}. \quad (\text{SI 单位})$$

试求氨三相点的温度和压强, 氨的汽化热、升华热及在三相点的熔解热.

解 固态氨的蒸气压方程是固相与气相的两相平衡曲线, 液态氨的蒸气压方程是液相与气相的两相平衡曲线. 三相点的温度 T_i 可由两条相平衡曲线的交点确定:

$$27.92 - \frac{3754}{T_i} = 24.38 - \frac{3063}{T_i}, \quad (\text{SI 单位}) \quad (1)$$

由此解出

$$T_i = 195.2 \text{ K}.$$

将 T_i 代入所给蒸气压方程, 可得

$$p_i = 5934 \text{ Pa}.$$

将所给蒸气压方程与式(3.4.8)

$$\ln p = -\frac{L}{RT} + A \quad (2)$$

比较, 可以求得

$$L_{\text{升}} = 3.120 \times 10^4 \text{ J},$$

$$L_{\text{汽}} = 2.547 \times 10^4 \text{ J}.$$

氨在三相点的熔解热 $L_{\text{熔}}$ 等于

$$L_{\text{熔}} = L_{\text{升}} - L_{\text{汽}} = 0.573 \times 10^4 \text{ J}.$$

3-16 (原 3.16 题)

将范氏气体在不同温度下的等温线的极大点 N 与极小点 J 连起来,可以得到一条曲线 NCJ ,如图 3-1 所示. 试证明这条曲线的方程为

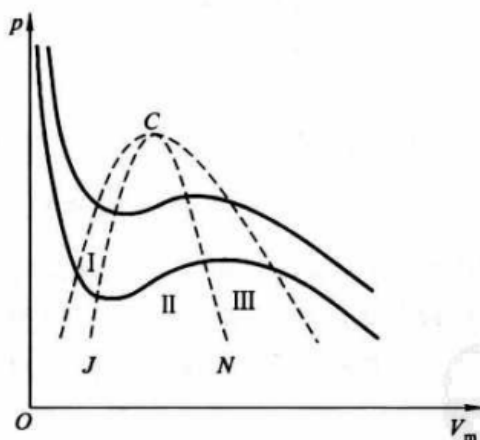


图 3-1

$$pV_m^3 = a(V_m - 2b),$$

并说明这条曲线划分出来的三个区域 I、II、III 的含义.

解 范德瓦耳斯用他的方程统一地描述气液两相及其相互转变. 将范德瓦耳斯方程

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad (1)$$

求对 V_m 的偏导数得

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T = -\frac{RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3}. \quad (2)$$

等温线的极大点 N 与极小点 J 满足

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T = 0,$$

即

$$\frac{RT}{(V_m - b)^2} = \frac{2a}{V_m^3},$$

或

$$\frac{RT}{(V_m - b)} = \frac{2a}{V_m^3}(V_m - b). \quad (3)$$

将式(3)与式(1)联立, 即有

$$p = \frac{2a}{V_m^3}(V_m - b) - \frac{a}{V_m^2},$$

或

$$\begin{aligned} pV_m^3 &= 2a(V_m - b) - aV_m \\ &= a(V_m - 2b). \end{aligned} \quad (4)$$

式(4)就是曲线 NCJ 的方程.

图中I、II、III三个区域中的各点,两相共存的状态化学势最低、是稳定的平衡状态. 不过在区域I、III的各点,范德瓦耳斯方程仍满足平衡稳定性 $\left(\frac{\partial V_m}{\partial p}\right)_T < 0$ 的要求,虽然化学势较高,仍可作为亚稳态(过热液体、过饱和蒸气)单相存在. 点C相应于气液不分的临界态. 区域II中的各点(除C点外),范德瓦耳斯方程不满足平衡稳定性的要求,流体不可能单相存在而必将发生相变、平衡时只能处在两相共存的状态.

4-1 (原 4.1 题)

若将 U 看作独立变量 T, V, n_1, \dots, n_k 的函数, 试证明:

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

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

解 (a) 多元系的内能 $U = U(T, V, n_1, \dots, n_k)$ 是变量 V, n_1, \dots, n_k 的一次齐函数. 根据欧拉定理[式(4.1.4)], 有

$$U = \sum_i n_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} + V \frac{\partial U}{\partial V}, \quad (1)$$

式中偏导数的 n_i 指全部 k 个组元, 下标 n_j 指除 i 组元外的其他全部组元.

(b) 式(4.1.7)已给出

$$\begin{aligned} V &= \sum_i n_i v_i, \\ U &= \sum_i n_i u_i, \end{aligned} \quad (2)$$

其中 $v_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j}$, $u_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j}$ 是偏摩尔体积和偏摩尔内能. 将式(2)代入式(1), 有

$$\sum_i n_i u_i = \sum_i n_i v_i \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, n_i} + \sum_i n_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j}. \quad (3)$$

上式对 n_i 的任意取值都成立, 故有

$$u_i = v_i \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, n_i} + \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j}. \quad (4)$$

4-3 (原 4.3 题)

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, 即 $\Delta V = 0$.

(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) 内能变化为多少?

解 (a) 吉布斯函数是广延量, 具有相加性. 混合前两纯液体的吉布斯函数为

$$G_0(T, p) = n_1 g_1(T, p) + n_2 g_2(T, p). \quad (1)$$

根据式(4.1.8), 混合后理想溶液的吉布斯函数为

$$\begin{aligned} G(T, p) &= n_1 \mu_1(T, p) + n_2 \mu_2(T, p) \\ &= n_1 g_1(T, p) + n_1 RT \ln x_1 + \\ &\quad n_2 g_2(T, p) + n_2 RT \ln x_2. \end{aligned} \quad (2)$$

混合前后吉布斯函数的变化为

$$\begin{aligned} \Delta G &= G(T, p) - G_0(T, p) \\ &= RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2), \end{aligned} \quad (3)$$

其中 $x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$, $x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$ 分别是溶液中组元 1, 2 的摩尔分数.

(b) 根据式(4.1.10), 混合前后体积的变化为

$$\Delta V = \left(\frac{\partial}{\partial p} \Delta G \right)_{T, n_1, n_2} = 0. \quad (4)$$

(c) 根据式(4.1.10), 混合前后熵的变化为

$$\begin{aligned} \Delta S &= - \left(\frac{\partial}{\partial T} \Delta G \right)_{p, n_1, n_2} \\ &= -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2). \end{aligned} \quad (5)$$

注意 x_1 和 x_2 都小于 1, 故 $\Delta S > 0$, 混合后熵增加了.

(d) 根据焓的定义 $H = G + TS$, 将式(3)和式(5)代入, 知混合前后焓的变化为

$$\Delta H = \Delta G + T \Delta S = 0. \quad (6)$$

混合是在恒温恒压下进行的. 在等压过程中系统吸收的热量等于焓的增加值, 式(6)表明混合过程没有混合热.

(e) 内能 $U = H - pV$. 将式(6)和式(4)代入, 知混合前后内能的变化为

$$\Delta U = \Delta H - p \Delta V = 0. \quad (7)$$

4-6 (原 4.6 题)

如图 4-1 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, 糖水溶液的液面比容器内的水面上升一个高度 h , 表明糖水溶液的压强 p 与水的压强 p_0 之差为

$$p - p_0 = \rho g h.$$

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 是纯水的摩尔吉布斯函数, x 是糖水中糖的摩尔分数, $x = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1} \ll 1$ (n_1, n_2 分别是糖水中水和糖的物质的量). 试据此证明

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

V 是糖水溶液的体积.

解 这是一个膜平衡问题. 管中的糖水和容器内的水形成两相. 平衡时两相的温度必须相等. 由于水可以通过半透膜, 水在两相中的化学势也必须相等. 半透膜可以承受两边的压强差, 两相的压强不必相等. 以 p 表示管内糖水的压强, p_0 表示容器内纯水的压强. 根据式 (4.6.17), 管内糖水中水的化学势为

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

容器内纯水的化学势为 $g_1(T, p_0)$. 相平衡条件要求

$$g_1(T, p) + RT \ln(1-x) = g_1(T, p_0). \quad (2)$$

由于 p 和 p_0 相差很小, 可令

$$\begin{aligned} g_1(T, p) - g_1(T, p_0) &= \left(\frac{\partial g_1}{\partial p} \right)_T (p - p_0) \\ &= V_{1m} (p - p_0), \end{aligned} \quad (3)$$

其中用了式 (3.2.1), $V_{1m} = \left(\frac{\partial g_1}{\partial p} \right)_T$ 是纯水的摩尔体积. 代入式 (2), 得

$$p - p_0 = -\frac{RT}{V_{1m}} \ln(1-x). \quad (4)$$

在 $x \ll 1$ 的情形下, 可以作近似

$$\ln(1-x) \approx -x,$$

因此式 (4) 可近似为

$$\begin{aligned} p - p_0 &= \frac{RT}{V_{1m}} x \\ &= \frac{RT}{V_{1m}} \frac{n_2}{n_1} \\ &\approx \frac{n_2 RT}{V}. \end{aligned} \quad (5)$$

最后一步将 $n_1 V_{1m}$ 近似为糖水溶液的体积 V .

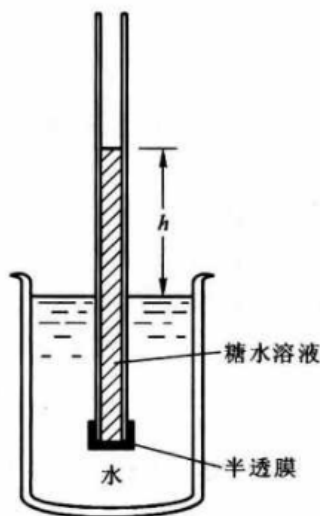


图 4-1

4-8 (原 4.8 题)

绝热容器中有隔板隔开,两边分别装有物质的量为 n_1 和 n_2 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,计算混合后的熵增加值.

(c) 如果两种气体是相同的,计算混合后的熵增加值.

解 (a) 容器是绝热的,过程中气体与外界不发生热量交换. 抽去隔板后气体体积没有变化,与外界也就没有功的交换. 由热力学第一定律知,过程前后气体的内能没有变化. 理想气体的内能只是温度的函数,故气体的温度也不变,仍为 T .

初态时两边气体分别满足

$$\begin{aligned} p_1 V_1 &= n_1 RT, \\ p_2 V_2 &= n_2 RT. \end{aligned} \quad (1)$$

式(1)确定两边气体初态的体积 V_1 和 V_2 . 终态气体的压强 p 由物态方程确定:

$$p(V_1 + V_2) = (n_1 + n_2)RT,$$

即

$$p = \frac{n_1 + n_2}{V_1 + V_2} RT. \quad (2)$$

上述结果与两气体是否为同类气体无关.

(b) 如果两气体是不同的. 根据式(1.15.8),混合前两气体的熵分别为

$$\begin{aligned} S_1 &= n_1 C_{1p,m} \ln T - n_1 R \ln p_1 + n_1 S_{1m0}, \\ S_2 &= n_2 C_{2p,m} \ln T - n_2 R \ln p_2 + n_2 S_{2m0}. \end{aligned} \quad (3)$$

由熵的相加性知混合前气体的总熵为

$$S = S_1 + S_2. \quad (4)$$

根据式(4.6.11),混合后气体的熵为

$$\begin{aligned} S' &= n_1 C_{1p,m} \ln T - n_1 R \ln \frac{n_1}{n_1 + n_2} p + n_1 S_{1m0} + \\ &\quad n_2 C_{2p,m} \ln T - n_2 R \ln \frac{n_2}{n_1 + n_2} p + n_2 S_{2m0}. \end{aligned} \quad (5)$$

两式相减得抽去隔板后熵的变化 $\Delta S_{(b)}$ 为

$$\begin{aligned} \Delta S_{(b)} &= -n_1 R \ln \left(\frac{n_1}{n_1 + n_2} \cdot \frac{p}{p_1} \right) - n_2 R \ln \left(\frac{n_2}{n_1 + n_2} \cdot \frac{p}{p_2} \right) \\ &= n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}, \end{aligned} \quad (6)$$

第二步利用了式(1)和式(2). 式(6)与式(1.17.4)相当. 这表明,如果两气体是不同的,抽去隔板后两理想气体分别由体积 V_1 和 V_2 扩散到 $V_1 + V_2$. 式(6)是扩散过程的熵增加值.

(c) 如果两气体是全同的,根据式(1.15.4)和式(1.15.5),初态两气体的熵分别为

$$\begin{aligned} S_1 &= n_1 C_{V,m} \ln T + n_1 R \ln \frac{V_1}{n_1} + n_1 S_{m0}, \\ S_2 &= n_2 C_{V,m} \ln T + n_2 R \ln \frac{V_2}{n_2} + n_2 S_{m0}. \end{aligned} \quad (7)$$

气体初态的总熵为

$$S = S_1 + S_2. \quad (8)$$

在两气体是全同的情形下,抽去隔板气体的“混合”不构成扩散过程.根据熵的广延性,抽去隔板后气体的熵仍应根据式(1.15.4)和式(1.15.5)计算,即

$$\begin{aligned} S' &= (n_1 + n_2) C_{V,m} \ln T + (n_1 + n_2) R \ln \frac{V_1 + V_2}{n_1 + n_2} + \\ &\quad (n_1 + n_2) S_{m0}. \end{aligned} \quad (9)$$

两式相减得抽去隔板后气体的熵变 $\Delta S_{(c)}$ 为

$$\begin{aligned} \Delta S_{(c)} &= (n_1 + n_2) R \ln \frac{V_1 + V_2}{n_1 + n_2} - n_1 R \ln \frac{V_1}{n_1} - \\ &\quad n_2 R \ln \frac{V_2}{n_2}. \end{aligned} \quad (10)$$

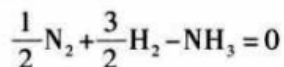
值得注意,将式(6)减去式(10),得

$$\Delta S_{(b)} - \Delta S_{(c)} = -n_1 R \ln \frac{n_1}{n_1 + n_2} - n_2 R \ln \frac{n_2}{n_1 + n_2}. \quad (11)$$

式(11)正好是式(4.6.15)给出的混合熵.

4-10 (原 4.9 题)

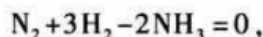
试证明, 在 NH_3 分解为 N_2 和 H_2 的反应



中, 平衡常量可表示为

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

其中 ε 是分解度. 如果将反应方程写作



平衡常量为何?

解 已知化学反应

$$\sum_i \nu_i A_i = 0 \quad (1)$$

的平衡常量 K_p 为

$$K_p = \prod_i p_i^{\nu_i} = p^\nu \prod_i x_i^{\nu_i} \quad (\nu = \sum_i \nu_i). \quad (2)$$

对于 NH_3 分解为 N_2 和 H_2 的反应



有

$$\nu_1 = \frac{1}{2}, \nu_2 = \frac{3}{2}, \nu_3 = -1, \nu = 1,$$

故平衡常量为

$$K_p = \frac{x_1^{\frac{1}{2}} \cdot x_2^{\frac{3}{2}}}{x_3} p. \quad (4)$$

假设原有物质的量为 n_0 的 NH_3 , 达到平衡后分解度为 ε , 则平衡混合物中有 $\frac{1}{2}n_0\varepsilon$ 的 N_2 , $\frac{3}{2}n_0\varepsilon$ 的 H_2 , $n_0(1-\varepsilon)$ 的 NH_3 , 混合物物质的量为 $n_0(1+\varepsilon)$, 因此

$$\begin{aligned} x_1 &= \frac{\varepsilon}{2(1+\varepsilon)}, \\ x_2 &= \frac{3\varepsilon}{2(1+\varepsilon)}, \\ x_3 &= \frac{1-\varepsilon}{1+\varepsilon}. \end{aligned} \quad (5)$$

代入式(4), 即得

$$K_p = \frac{\sqrt{27}}{4} \frac{\varepsilon^2}{1-\varepsilon^2} p. \quad (6)$$

如果将方程写作



与式(1)比较,知

$$\nu_1 = 1, \nu_2 = 3, \nu_3 = -2, \nu = 2,$$

则根据式(2),平衡常量为

$$\widetilde{K}_p = \frac{x_1 x_2^3}{x_3^2} p^2. \quad (8)$$

将式(5)代入式(8),将有

$$\widetilde{K}_p = \frac{27}{16} \frac{\varepsilon^4}{(1-\varepsilon^2)^2} p^2. \quad (9)$$

比较式(4)与式(8),式(6)与式(9)可知,化学反应方程的不同表达不影响平衡后反应度或各组元摩尔分数的确定.

4-11 (原 4.10 题)

物质的量为 $n_0\nu_1$ 的气体 A_1 和物质的量为 $n_0\nu_2$ 的气体 A_2 的混合物在温度 T 和压强 p 下体积为 V_0 , 当发生化学变化

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

并在同样的温度和压强下达到平衡时, 其体积为 \tilde{V} . 证明反应度 ε 为

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

解 根据式(4.6.3), 初始状态下混合理想气体的物态方程为

$$pV_0 = n_0(\nu_1 + \nu_2)RT. \quad (1)$$

以 ε 表示发生化学变化达到平衡后的反应度, 则达到平衡后各组元物质的量依次为

$$n_0\nu_1(1-\varepsilon), n_0\nu_2(1-\varepsilon), n_0\nu_3\varepsilon, n_0\nu_4\varepsilon.$$

总的物质的量为

$$n_0[\nu_1 + \nu_2 + \varepsilon(\nu_3 + \nu_4 - \nu_1 - \nu_2)],$$

其物态方程为

$$p\tilde{V} = n_0[\nu_1 + \nu_2 + \varepsilon(\nu_3 + \nu_4 - \nu_1 - \nu_2)]RT. \quad (2)$$

两式联立, 有

$$\varepsilon = \frac{\tilde{V} - V_0}{V_0} \cdot \frac{\nu_1 + \nu_2}{\nu_3 + \nu_4 - \nu_1 - \nu_2}. \quad (3)$$

因此, 测量混合气体反应前后的体积即可测得气体反应的反应度.