

思考题:

1. 不违反, 环境发生了变化
2. (1) 不正确。热不能全部变成功而不引起其他变化
(2) 不正确。系统和环境的总熵值不变
(3) 不正确。 G 是导出函数, ΔG 才是系统能够对外做的最大有用功
(4) 不正确。孤立系统处于平衡态时熵值最大; 等温等压无非体积功时 Gibbs 自由能最小
3. 不对。过程不可逆, ΔS 肯定不为 0
4. 不对。 ΔG 判据的使用条件是等温等压且没有非体积功下的封闭系统
5. 不矛盾, 电解输入了电功
6. 相同。 ΔG 和 ΔS 都是状态函数, 只与始末态相关
7. ΔU , ΔH , ΔS , ΔG 都是状态函数, 只与始末态相关
(1) 都为 0, 始末态相同
(2) ΔU 为 0
(3) ΔG 为 0, 平衡相变
(4) ΔS 为 0
8. (1) 正确; 设计等温可逆膨胀 (由 T, p_1, V_1 到 T, p_2, V_2), 始末态与绝热真空膨胀一样
(2) 正确; 由封闭系统等温过程 ΔG 公式变化得到
(3) 错误;

此四式称为 Gibbs 公式, 是封闭系统的基本关系式。严格讲, 公式只适用于封闭系统中无非体积功的可逆过程。但对于双变量系统 (即系统中只发生简单物理变化, 这类系统一般只有两个独立变量), Gibbs 公式是全微分式, 所以不论过程是否可逆均可直接套用。对于相变、混合以及化学反应, 只有可逆才能使用, 即公式不适用于实际进行的复杂物理过程和化学过程。由此可见, Gibbs 公式主要用于计算简单物理过程的状态函数变, 其次用于理论推导和分析问题。

(朱文涛《物理化学中的公

式与概念》)

9. (1) 封闭系统任意等温过程
(2) 无非体积功的封闭系统组成恒定过程
(3) 理想气体等温过程
(4) 封闭系统等温等压可逆过程

10. 不对。封闭系统, 无非体积功

11.

Q	W	ΔU	ΔH	ΔS	ΔG
+	+	+	+	+	0
+	0	+	+	+	0
0	0	0	0	+	-
0	0	0	0	+	-

习题:

$$1. \Delta S = nR \ln \frac{p_1}{p_2} = -28.8 J / K$$

2. 由 $pV = nRT$ 可以算出各状态的参数

对于第一个等温压缩过程: $\Delta H_1 = 0$, $\Delta U_1 = 0$, $Q_1 = W_1 = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -1.72 kJ$,

$$\Delta S_1 = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = -5.76 J / K$$

对于第二个等容过程: $W_2 = 0$, $\Delta U_2 = Q_2 = C_V \Delta T = \frac{3}{2} R \Delta T = -1.86 kJ$,

$$\Delta S_1 = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} = -8.64 J / K, \Delta H_2 = C_p \Delta T = \frac{5}{2} R \Delta T = -3.10 kJ$$

两步加和即可

3. (1) 这两个等式可以分别理解为:

$$T_1, p_1, V_1 \rightarrow T_1, p_3, V_2 \rightarrow T_2, p_2, V_2$$

$$T_1, p_1, V_1 \rightarrow T_1, p_2, V_3 \rightarrow T_2, p_2, V_2$$

始末态相同所以 ΔS 相同

$$(\text{注意: } T_1 \neq T_2; \frac{V_2}{V_1} \neq \frac{p_1}{p_2})$$

(2) He 是单原子气体, 直接代入公式即可

4. 假设两边气体先变温, 再抽开隔板混合。

两边热容相等, 所以最终温度为 288.15K,

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + C_V \ln \frac{T_2}{T_3} + (-R \sum_B n_B \ln x_B)$$

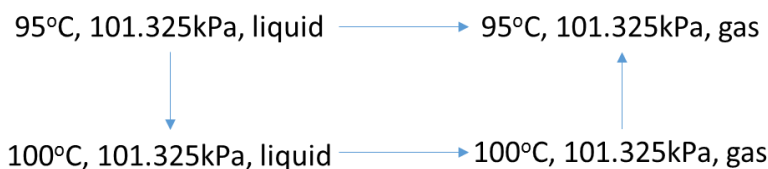
5. 由热量的关系算出温度:

$$75.3 \times \frac{200}{18} \times (273.15 + 90 - T_2) = 6004 \times \frac{200}{18} + 75.3 \times \frac{200}{18} \times (T_2 - 273.15)$$

得出温度为 278.28K

$$\text{水的熵变和冰的熵变之和为: } \Delta S = n_l C_p \ln \frac{T_2}{273.15 + 90} + \frac{n_s \Delta_{fus} H_m}{273.15} + n_s C_p \ln \frac{T_2}{273.15}$$

6. 设计过程



所以: $\Delta S = C_{p,m}(l) \ln \frac{373.15}{368.15} + \frac{40.63 \times 10^3}{373.15} + C_{p,m}(g) \ln \frac{368.15}{373.15}$

7.8 查数据进行加减即可

9. 利用公式进行积分

$$\Delta S(673K) = \int_{298}^{673} [2C_{p,m}(Mg) + C_{p,m}(SiO_2) - C_{p,m}(Si) - 2C_{p,m}(MgO)] \frac{dT}{T} + \Delta S(298K)$$

注意计算不要漏项

10. $\Delta G = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} = 2.613kJ$

11. $dG = -SdT + Vdp$, 等温下有 $dG = Vdp$

所以 $\Delta G = \int_{p_1}^{p_2} Vdp = \int_{p_1}^{p_2} V_0(1 - \beta p)dp$, 积分算出结果即可

可以发现固体自由能变随压力变化很小

12. 第一个过程为平衡相变, ΔG 为 0, 可以作为基准计算其他过程自由能变。

利用等温下 $dG = Vdp$ 和 $dA = -pdV$ 计算即可。

13. 设计过程:



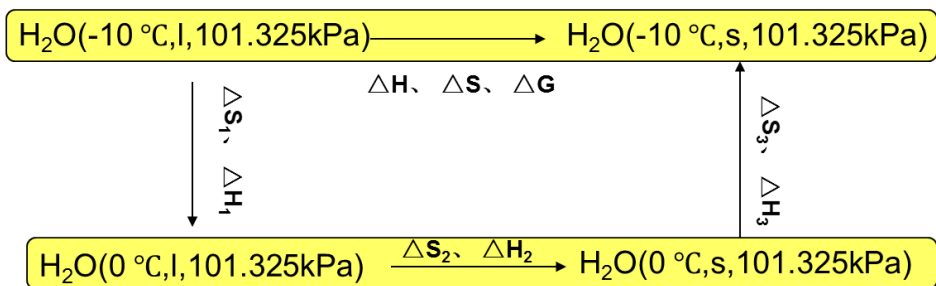
平衡相变时 ΔG 为 0, 所以总的自由能变: $\Delta G = nRT \ln \frac{439.2}{466.0}$

14. 同上题原理, 设计过程:



忽略固体压强改变是的自由能变

15. 同上题理设计过程, 计算每步的自由能变和熵变, 最后加和。



$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = \int_{263.15}^{273.15} \frac{C_{p,m,l}}{T} dT + \frac{-\Delta_{fus}H_m}{273.15} + \int_{273.15}^{263.15} \frac{C_{p,m,s}}{T} dT = -20.58 J \cdot K^{-1}$$

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = c_{p,m,l} \cdot 10 + (-\Delta_{fus}H_m) + c_{p,m,s} \cdot (-10) = -5628.2 J$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -212.6 J$$

等温等压且没有非体积功, $\Delta G < 0$, 可自发发生;

16. (1) 等温等压反应热即为焓变, 可逆电池热量是可逆过程的热量变化, 除以温度即为熵

$$\text{变, 所以: } \Delta_r S_m = \frac{-4.0 \times 10^3}{298} = -13.42 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}; \Delta_r H_m = -4.0 \times 10^4 J \cdot mol^{-1}$$

$$(2) \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

17. (1) 氮气的温度、体积没有发生变化, 即状态没有改变, 所以状态函数变化为 0;

$$\Delta H = n\Delta_{vap}H_m = 2.51 kJ / mol$$

$$(2) \Delta S = \frac{\Delta H}{T} - nR \ln x_B = \frac{\Delta H}{T} - nR \ln \frac{nRT/V}{nRT/V + 100}$$

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

注意单位

$$\text{因为 } dU = TdS - pdV$$

$$\text{则 } \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p \quad \text{又 } \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

$$18. \quad \text{所以 } \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p$$

根据 (1) 以及 C_V 的关系, 有:

$$\text{右式} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$$

考虑 U 的全微分:

$$\begin{aligned}
dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \\
&= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \left[\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV \right] + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \\
&= \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp
\end{aligned}$$

对比：

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_p dV + \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_V dp$$

所以：

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

因此左式=右式

19. 此题有问题。

(1) 若最后压缩后体系气液平衡，则体系中气态水的分压一定是 101kPa,所以推出气态水的摩尔量为 4/3mol;

(2) 若最后压缩后体系与外界压力平衡，则氮气的分压为 0.75*101kPa,则气态水的分压为 1.25*101kPa，所以推出气态水的摩尔量为 5/3mol;

这两种情况是矛盾的。