解：（1）理想气体，则有

$$T_{始}=\frac{P_{始}V_{始}}{nR}=\frac{200\times10^{3}\times20\times10^{-3}}{2\times8.314}\ \mathrm{K}=240.6\ \mathrm{K}$$

等外压：$V_{终}=40\ \mathrm{L}$

等内压：
$$T_{终}=\frac{P_{终}V_{终}}{nR}=\frac{200\times10^{3}\times40\times10^{-3}}{2\times8.314}\ \mathrm{K}=481.2\ \mathrm{K}$$

（2）单原子理想气体：$C_V=\frac{3}{2}nR$

$$\Delta U=\int_{T_1}^{T_2}C_V\mathrm{d}T=\frac{3}{2}nR\Delta T$$

$$\Delta H=\Delta U+\Delta(PV)$$

对于等外压过程，终态与始态温度相同，则

$$\Delta U=0$$

$$\Delta H=\Delta U+\Delta(PV)=\Delta U+nR\Delta T=0$$

对于等内压过程：

$$\Delta U=\int_{T_1}^{T_2}C_V\mathrm{d}T=\frac{3}{2}nR\Delta T=6\ 000\ \mathrm{J}$$

$$\Delta H=\Delta U+\Delta(PV)=\Delta U+nR\Delta T=10\ 000\ \mathrm{J}$$

（3）对于等外压过程：$P_{外}=100\ \mathrm{kPa}$

$$w=-P_{外}\Delta V=-100\times10^{3}\times(40-20)\times10^{-3}\ \mathrm{J}=-2\ 000\ \mathrm{J}$$

$$q=\Delta U-w=2\ 000\ \mathrm{J}$$

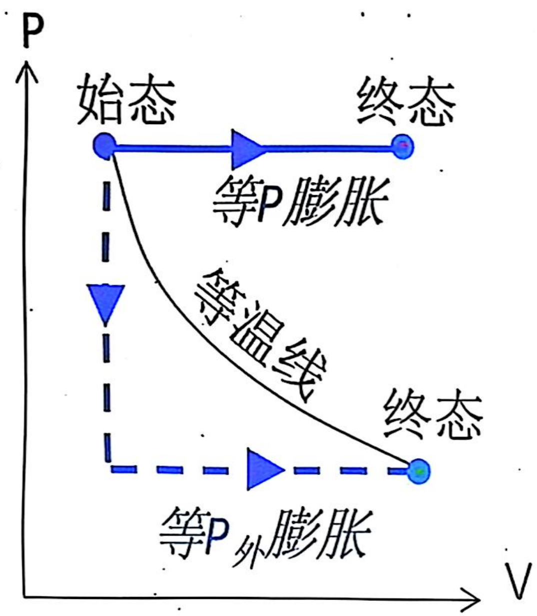
对于等内压过程：

$$w=-P_{外}\Delta V=-200\times10^{3}\times(40-20)\times10^{-3}\ \mathrm{J}=-4\ 000\ \mathrm{J}$$

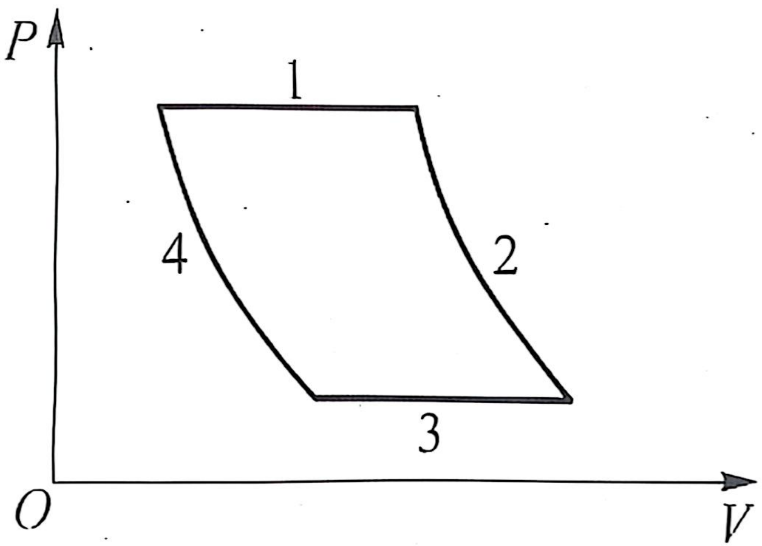
$$q=\Delta U-w=6\ 000.1+4\ 000\ \mathrm{J}=10\ 000\ \mathrm{J}$$

热也可以从等压过程直接计算：

$$q=\Delta H=10\ 000\ \mathrm{J}$$



2. 试证明如果用两条等压线连接两条固定的等温线，两条等压线的熵变大小相等，而与系统的实际压强无关。系统为组份不变的封闭系统，非机械功等于零，气体为单原子理想气体。



题设未给出等温过程的条件与计算要求，
只需关注等温带来的影响

$$\Delta S_1 = \int_1^2 \frac{\mathrm{d}q_p}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\mathrm{d}q_p}{T} = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta S_2 = nR\ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$\Delta S_3 = \int_3^4 \frac{\mathrm{d}q_p}{T} = \int_{T_3}^{T_4} \frac{\mathrm{d}q_p}{T} = C_p \ln \frac{T_1}{T_2}$$

$$\Delta S_4 = nR\ln \frac{P_2}{P_1} = -\Delta S_2$$

$$\Delta S_{等压} = \Delta S_1 + \Delta S_3 = 0$$

$$\Delta S_{总} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 = 0$$

3. 从熵判据出发证明，对于封闭系统中的理想气体（热容与温度无关 、非机械功为零)，下面的公式是计算过程熵变的通用公式：

$$\Delta S = C_V \ln\frac{T_{终}}{T_{始}} - nR\ln\frac{P_{终}}{P_{始}}$$

证明：

$$\Delta S = \int\frac{\mathrm{d}q_{\mathrm{rev}}}{T} = \int\frac{\mathrm{d}U-\mathrm{d}w}{T} = \int\frac{\mathrm{d}U+P\mathrm{d}V}{T}$$

$$= \int\frac{C_V\mathrm{d}T}{T} + \int\frac{P\mathrm{d}V}{T} = C_V\int\frac{1}{T}\mathrm{d}T + \int\frac{nR}{V}\mathrm{d}V$$

$$= C_V\ln\frac{T_{终}}{T_{始}} + nR\ln\frac{V_{终}}{V_{始}} = C_V\ln\frac{T_{终}}{T_{始}} + nR\ln\frac{T_{终}P_{始}}{T_{始}P_{终}}$$

$$= (C_V+nR)\ln\frac{T_{终}}{T_{始}} + nR\ln\frac{P_{始}}{P_{终}} = C_p\ln\frac{T_{终}}{T_{始}} - nR\ln\frac{P_{终}}{P_{始}}$$

解：第一种情况：绝热可逆压缩。

对于单原子理想气体（$C_V=1.5\ nR$），根据绝热微分方程式积分得

$$\frac{T_{终}}{T_{始}}=\left(\frac{V_{终}}{V_{始}}\right)^{-\frac{nR}{C_V}}=\left(\frac{1}{2}\right)^{-\frac{2}{3}}$$

$$T_{始}=\frac{100\times10^3\times44\times10^{-3}}{2\times8.314}\ \text{K}=264.6\ \text{K}$$

$$T_{终}=\left(\frac{1}{2}\right)^{-\frac{2}{3}}T_{始}=\left[\left(\frac{1}{2}\right)^{-\frac{2}{3}}\times\frac{100\times10^3\times44\times10^{-3}}{2\times8.314}\right]\ \text{K}=420\ \text{K}$$

$$P_{终}=\frac{nRT_{终}}{V_{终}}=\frac{2\times8.314\times420}{22\times10^{-3}}\ \text{Pa}=3.17\times10^5\ \text{Pa}$$

$$w=\Delta U=C_V(T_2-T_1)=\frac{3}{2}\times2\times8.314\times(420-264.6)\ \text{J}=3\ 876\ \text{J}$$

$$\Delta H=\Delta U+\Delta(PV)=\frac{5}{2}nR(T_{终}-T_{始})=6\ 460\ \text{J}$$

第二种情况：绝热不可逆过程：

终态压强已由第一步获得，为 3.17×10^5 Pa，则根据绝热过程：

$$-P_{终}(V_{终}-V_{始})=C_V(T_{终}-T_{始})$$

代入数据得
$$-3.17\times10^5\times(22-44)\times10^{-3}=1.5\times2\times8.314\times(T_{终}-264.6)$$

$$T_{终}=544.2\ \text{K}$$

$$w=\Delta U=C_V(T_2-T_1)=\frac{3}{2}\times2\times8.314\times(544.2-264.6)\ \text{J}=6\ 974\ \text{J}$$

$$\Delta H=\Delta U+\Delta(PV)=\frac{5}{2}\times2\times8.314\times(544.2-264.6)\ \text{J}=11\ 623\ \text{J}$$

第一题：

He（1 mol，理想气体）密封在一个绝热汽缸中，气体初始平衡状态为：体积 20 L，压强等于 200 kPa。某瞬间，外压强从初始值（等于系统压强）减少到过程的终态压强。实验测得终态体积为 30 L。请计算该过程熵变。

解：对于绝热不可逆过程：

$$-P_2(V_2-V_1)=C_V(T_2-T_1)$$

$$-\frac{1}{3}P_2V_2=C_V(T_2-T_1)$$

$$-\frac{1}{3}RT_2=\frac{3}{2}R(T_2-T_1)$$

$$T_2=\frac{9}{11}T_1$$

$$P_2=\frac{nRT_2}{V_2}=\frac{9}{11}\frac{nRT_1}{V_2}=\frac{9}{11}\frac{P_1V_1}{V_2}=\frac{6}{11}P_1=109.1\ \text{kPa}$$

$$\Delta S=\int_{始}^{终}\frac{\mathrm{d}U}{T}+\int_{V_{始}}^{V_{终}}\frac{P\mathrm{d}V}{T}=C_p\ln\frac{T_{终}}{T_{始}}-nR\ln\frac{P_{终}}{P_{始}}$$

$$=\left(\frac{5}{2}\times 8.314\times\ln\frac{393.6}{481.1}-8.314\times\ln\frac{6}{11}\right)\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}=0.868\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

(b) $\Delta S_{环} = -\left(\int_{始}^{终} \frac{\mathrm{d}U}{T_{环}} + \int_{V_{始}}^{V_{终}} \frac{P\mathrm{d}V}{T_{环}}\right) = -\left(\int_{始}^{终} \frac{C_V}{T_{环}}\mathrm{d}T + \int_{V_{始}}^{V_{终}} \frac{P\mathrm{d}V}{T_{环}}\right) = -\left[0 + \frac{P_{外}}{T_{环}}(V_{终} - V_{始})\right]$

$= -0.332\,5\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}$

$$\Delta S = \int_{始}^{终} \frac{\mathrm{d}U}{T} + \int_{V_{始}}^{V_{终}} \frac{P\mathrm{d}V}{T} = \int_{始}^{终} \frac{C_V}{T}\mathrm{d}T + \int_{V_{始}}^{V_{终}} \frac{P\mathrm{d}V}{T}$$

$$= C_V \ln \frac{T_{终}}{T_{始}} + nR\ln \frac{V_{终}}{V_{始}} = C_p \ln \frac{T_{终}}{T_{始}} - nR\ln \frac{P_{终}}{P_{始}}$$

$= 0.781\,5\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}$

$\Delta S_{总} = \Delta S + \Delta S_{环} > 0$

初始态 $T=300\ \text{K}, P=1.247\ \text{bar}$，终态 $T=400\ \text{K}, P=1\ \text{bar}$。

$$(\text{a})\ \Delta S_{环}=-\left(\int_{始}^{终}\frac{\text{d}U}{T_{环}}+\int_{V_{始}}^{V_{终}}\frac{P\text{d}V}{T_{环}}\right)=-\left(C_p\ln\frac{T_{终}}{T_{始}}-nR\ln\frac{P_{终}}{P_{始}}\right)$$

$$=\left(-\frac{5}{2}\times 8.314\times 0.1\times\ln\frac{400}{300}-0.1\times 8.314\times\ln\frac{1}{1.247}\right)\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}=-0.7815\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta S=\int_{始}^{终}\frac{\text{d}U}{T}+\int_{V_{始}}^{V_{终}}\frac{P\text{d}V}{T}=\int_{始}^{终}\frac{C_V}{T}\text{d}T+\int_{V_{始}}^{V_{终}}\frac{P\text{d}V}{T}$$

$$=C_v\ln\frac{T_{终}}{T_{始}}+nR\ln\frac{V_{终}}{V_{始}}=C_p\ln\frac{T_{终}}{T_{始}}-nR\ln\frac{P_{终}}{P_{始}}$$

$$=0.7815\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{总}=\Delta S+\Delta S_{环}=0$$

第三题：

理想气体（2 mol，300 K，100 kPa）进行自由膨胀，终态为 50 kPa。请计算该过程的 ΔS、$\Delta S_{环}$、ΔG 和 ΔA。然后，请判断该过程的自发性，并指明判据。

解：由于是自由膨胀，即向真空膨胀，因此有

$$q=0 \quad w=0 \quad \Delta U=0$$

$$\Delta S=\int\frac{\mathrm{d}q_{rev}}{T}=\int\frac{\mathrm{d}U-\mathrm{d}w}{T}=\int\frac{\mathrm{d}U+P\mathrm{d}V}{T}=\int\frac{\mathrm{d}U}{T}+\int\frac{P\mathrm{d}V}{T}=0+\int\frac{nR}{V}\mathrm{d}V$$

$$=nR\ln\frac{V_{终}}{V_{始}}=nR\ln\frac{P_{始}}{P_{终}}=\left(2\times8.314\times\ln\frac{100}{50}\right)\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}=11.52\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

$$\Delta S_{环}=\int\frac{\mathrm{d}q_{环}}{T_{环}}=-\int\frac{\mathrm{d}q}{T_{环}}=0$$

$$\Delta G=\Delta(H-TS)=\Delta H-\Delta(TS)=\Delta U+\Delta(pV)-\Delta(TS)$$

$$=\Delta U+\Delta(nRT)-\Delta(TS)=0+0-T\Delta S$$

$$=(-300\times11.52)\ \mathrm{kJ}=-3.46\ \mathrm{kJ}$$

$$\Delta A=\Delta(U-TS)=\Delta U-\Delta(TS)=\Delta U-\Delta(TS)=\Delta U-\Delta(TS)$$

$$=0-T\Delta S=(-300\times11.52)\ \mathrm{kJ}=-3.46\ \mathrm{kJ}$$

由于该系统与环境没有物质和能量的交换,因而为孤立系统,可以通过系统熵判断过程自发性。由于系统熵变大于零,因此过程为不可逆自发过程。

第四题:

理想气体 He（0.05 mol）从始态（0.2 bar，0.01 m^3）可逆膨胀到 0.11 m^3。在该膨胀过程中，系统压强与体积总满足 $P = 0.21 - V$（式中压强和体积单位分别为 bar 和 m^3)。请计算该过程的内能变化、焓变、熵变、该可逆过程的功和热。

解： $$\Delta U = C_V \Delta T = 1.5nR\left(\frac{P_1V_1}{nR} - \frac{P_2V_2}{nR}\right) = 1\ 350\ \text{J}$$

$$\Delta H = \Delta U - \Delta(PV) = \Delta U - \Delta(P_2V_2 - P_1V_1) = 450\ \text{J}$$

$$w = \int_{V_1}^{V_2} -P\mathrm{d}V = \int_{V_1}^{V_2} -(0.21 - V)\mathrm{d}V = -1\ 500\ \text{J}$$

$$\Delta S = \int \frac{\mathrm{d}q}{T} = \int \frac{\mathrm{d}U - \mathrm{d}w}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V \mathrm{d}T}{T} - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nR\mathrm{d}V}{V} = 2\ 060\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$q = 2\ 850\ \text{J}$$

上周的一些回顾

- Atkins《物理化学》中自发过程是可逆过程，但彭笑刚老师的《物理化学讲义》中自发过程不是可逆过程？

  - 微观上：可逆过程是存在的，通过涨落自发发生，是自发过程（例如微观上不用浓度这一概念）
  - 宏观上：可逆是不存在的，是理想化的模型，实操上不可行（就像质点在现实中不存在）
  - 宏观假设的可逆源于微观的涨落，是合理的外推，可以用其来计算系统的熵变
  - 区分好什么是理论，什么是现实，理论是用来描述现实的，但理论≠现实

随堂练习

1、在273K时，将一个22.4 dm^3 的盒子用隔板从中间隔开，一侧放0.5mol的O_2，另一侧放0.5 mol的 N_2，抽去隔板后，两种气体混合均匀，则总熵变(单位：$J\cdot K^{-1}$)为(**A**)

A. 5.76　　B. -5.76　　C. 0　　D. -2.88

2、在绝热恒容的反应器中，H_2和Cl_2反应生成HCl，此过程中下列各状态函数的变化值为零的是(**A**)

A. $\Delta_r U_m$　　B. $\Delta_r H_m$　　C. $\Delta_r S_m$　　D. $\Delta_r G_m$

3、温度T=400K的巨大物体，从温度T=500K的另一巨大物体吸热1000J，若以两物体为系统，则系统的熵变(单位:J·K一)的值为多少，该过程是否为自发过程()。A.0.5，否C.0.5，是D.-0.5，是(**C**)

A. 0.5，否　　B. −0.5，否　　C. 0.5，是　　D. -0.5，是

4、系统从状态A变化到状态B，有两个途径，其中途径α为可逆过程，途径β为不可逆过程，以下关系中不正确的是(C)

A. $\Delta S_{\alpha}=\Delta S_{\beta}$

B. $\Delta S_{\beta}=\int_{A}^{B}(\frac{\delta Q}{T})_{\alpha}$

C. $\sum_{A}^{B}(\frac{\delta Q}{T})_{\alpha}=\sum_{A}^{B}(\frac{\delta Q}{T})_{\beta}$

D. $\Delta S_{\alpha}=\int_{A}^{B}(\frac{\delta Q}{T})_{\alpha}$

5、1mol理想气体由同一始态分别经过下列过程:(1)恒温自由膨胀使体积增加1倍;(2)恒温可逆膨胀使体积增加1倍;(3)绝热自由膨胀使体积增加1倍;(4)绝热可逆膨胀使体积增加1倍。下列结论中正确的是(C)

A. $\Delta S_1=\Delta S_2=\Delta S_3=\Delta S_4=8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\times\ln2$

B. $\Delta S_1=\Delta S_2=8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\times\ln2$，$\Delta S_3=\Delta S_4=0$

C. $\Delta S_1=\Delta S_2=\Delta S_3=8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\times\ln2$，$\Delta S_4=0$

D. $\Delta S_1=\Delta S_4=8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\times\ln2$，$\Delta S_2=\Delta S_3=0$