

秋学期第五次作业

1. P346 第 1 题

解 (1) 系统熵变可以用熵变公式来求,

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_{\text{终}}}{V_{\text{始}}}.$$

对于 N_2 ,

$$\Delta S_1 = n_1 R \ln \frac{V_{\text{终}}}{V_{1, \text{始}}} = -n_1 R \ln \tau_1,$$

对于 Ar,

$$\Delta S_2 = n_2 R \ln \frac{V_{\text{终}}}{V_{2, \text{始}}} = -n_2 R \ln \tau_2.$$

因此,

$$\Delta S = -n_1 R \ln \tau_1 - n_2 R \ln \tau_2.$$

自由膨胀过程热 $q = 0$, 所以环境熵变

$$\Delta S_{\text{环}} = 0.$$

(2) 膨胀熵变与混合过程熵变完全相等。因此理想气体混合熵全部来自平动熵的增加, 也就是体积增加。

2. 我们在课堂里得到的理想气体混合过程的公式是在 P (系统总压强) 恒定条件下得到的。对于两边起始压强不等系统、温度相等的刚性汽缸的类似过程 (左边为一种气体右边为另一种气体, 抽掉体积不计的挡板)。(1) 请导出相关的亥姆霍兹自由能变化计算公式、混合熵变公式, 判断过程的自发性。(2) 然后, 请证明, 你得 346 到的熵变公式可以看做下面两步的等效过程: 第一步, 让挡板左右移动以达到等温等压, 第二步, 移除挡板。

解:

$$dA = -SdT - PdV + \sum_{i=1}^c u_i dn_i = \sum_{i=1}^c u_i dn_i (T, V \text{ 恒定})$$

$$\Delta A = \sum_{i=1}^c \Delta(u_i n_i) = \sum_{i=1}^c n_i \Delta u_i = \sum_{i=1}^c n_i RT \ln \frac{P_{i, \text{终}}}{P_{i, \text{始}}} = \sum_{i=1}^c n_i RT \ln \frac{V_{i, \text{始}}}{V_{i, \text{终}}}$$

$$\Delta S = \left(\frac{\partial \Delta A}{\partial T} \right)_{V, n} = \sum_{i=1}^c n_i R \ln \frac{V_{i, \text{始}}}{V_{i, \text{终}}}$$

因为是定温定容过程, $\Delta A < 0$, 所以是自发的

(2) 只需要计算等效过程的熵变，并验证它等于 (1) 中求出的熵变。

第一步，让挡板左右移动以达到等温等压。先求出达到等温等压后挡板两边的体积，因为压强相等，体积与物质的量成正比。 $V_{1, \text{第一步终}} = \tau_1 V_{\text{总}}$ ， $V_{2, \text{第一步终}} = \tau_2 V_{\text{总}}$ 。因此第一步熵变

$$\Delta S_{\text{第一步}} = n_1 R \ln \frac{\tau_1 V_{\text{总}}}{V_{1, \text{始}}} + n_2 R \ln \frac{\tau_2 V_{\text{总}}}{V_{2, \text{始}}}.$$

第二步的熵变与课堂上计算的相同，

$$\Delta S_{\text{第二步}} = -n_1 R \ln \tau_1 - n_2 R \ln \tau_2.$$

所以等效过程的熵变

$$\Delta S = \Delta S_{\text{第一步}} + \Delta S_{\text{第二步}} = n_1 R \ln \frac{V_{\text{总}}}{V_{1, \text{始}}} + n_2 R \ln \frac{V_{\text{总}}}{V_{2, \text{始}}}.$$

仔细一看，确实与 (1) 中求出的相同。

提示 也可以利用亥姆霍兹自由能与配分函数的联系来求亥姆霍兹自由能变化，

$$\Delta A = -nRT \ln \frac{f_{\text{终}}}{f_{\text{始}}} = nRT \ln \frac{V_{\text{始}}}{V_{\text{终}}},$$

参考书本 P224。以及可以用统计热力学熵公式来求熵变。

3. 一个挡板把刚性导热汽缸分为左右两边，两边体积相等，温度都是为 300 K。左边气压是 1 bar、右边气压为 5 bar，并设定左边为 1 mol、右边为 5 mol。一种情况两边都是 Ar，第二种情况左边是 Ar、右边是 He。抽调挡板。(1) 利用第五章理想气体熵计算通式计算两个系统的过程熵变。(2) 请利用上题得到的公式计算熵变。(3) 请用统计热力学方法计算两个系统达到平衡后的熵变。(4) 比较三种方法得到的结果，看看有什么差别。

解 记左边的气体为 1，右边的气体为 2。

(1) 第五章理想气体熵变通式：

$$\Delta S = \int_{\text{始}}^{\text{终}} \frac{dU}{T} + \int_{\text{始}}^{\text{终}} \frac{P dV}{T} = nR \ln \frac{V_{\text{终}}}{V_{\text{始}}}.$$

第一种情况，

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = n_1 R \ln \frac{V_{\text{终}}}{V_{1, \text{始}}} + n_2 R \ln \frac{V_{\text{终}}}{V_{2, \text{始}}} = 34.58 \text{ J/K}.$$

第二种情况，与第一种情况相同， $\Delta S = 34.58 \text{ J/K}$ 。

(2) 上题得到的公式，

$$\Delta S = n_1 R \ln \frac{V_{\text{总}}}{V_{1, \text{始}}} + n_2 R \ln \frac{V_{\text{总}}}{V_{2, \text{始}}},$$

与 (1) 中完全相同。

(3) 统计热力学熵公式,

$$S = \frac{5}{2}Nk + Nk \ln\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{V}{N}.$$

第一种情况,

$$S_{\text{始}} = \frac{5}{2}N_1k + N_1k \ln\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{V_{1, \text{始}}}{N_1} + \frac{5}{2}N_2k + N_2k \ln\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{V_{2, \text{始}}}{N_2},$$

$$S_{\text{终}} = \frac{5}{2}N_{\text{总}}k + N_{\text{总}}k \ln\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{V_{\text{终}}}{N_{\text{总}}}.$$

所以

$$\Delta S = N_1k \ln \frac{V_{\text{终}}N_1}{N_{\text{总}}V_{1, \text{始}}} + N_2k \ln \frac{V_{\text{终}}N_2}{N_{\text{总}}V_{2, \text{始}}} = 12.10 \text{ J/K}.$$

第二种情况,

$$S_{\text{始}} = \frac{5}{2}N_1k + N_1k \ln\left(\frac{2\pi m_1kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{V_{1, \text{始}}}{N_1} + \frac{5}{2}N_2k + N_2k \ln\left(\frac{2\pi m_2kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{V_{2, \text{始}}}{N_2},$$

$$S_{\text{终}} = \frac{5}{2}N_1k + N_1k \ln\left(\frac{2\pi m_1kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{V_{\text{终}}}{N_1} + \frac{5}{2}N_2k + N_2k \ln\left(\frac{2\pi m_2kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{V_{\text{终}}}{N_2}.$$

$$\Delta S = N_1k \ln \frac{V_{\text{终}}}{V_{1, \text{始}}} + N_2k \ln \frac{V_{\text{终}}}{V_{2, \text{始}}} = 34.58 \text{ J/K}.$$

(4) 对于第二种情况,也就是不同理想气体混合,得到的结果是相同的。但对于第一种情况,只有(3)中的结果是正确的。

抽掉挡板后,左边的 Ar 和右边的 Ar 不再可区分,这会造成微观结构数,也就是熵的一部分减小,但这在(1)(2)中没有体现。

提示 对第一种情况,也可以使用第2题中的等效方法:挡板先移动使左右压强相等,再抽去挡板。第二步(抽去挡板)过程熵变等于0(夏学期 Quiz 4 第1题)。所以总熵变

$$\Delta S = n_1R \ln \frac{\tau_1 V_{\text{总}}}{V_{1, \text{始}}} + n_2R \ln \frac{\tau_2 V_{\text{总}}}{V_{2, \text{始}}}.$$

$$S_{\text{平动}} = \frac{5}{2}NK * (1 + \frac{\zeta_{\text{平动}}}{N})$$

4. 理想气体分体积定律的错误在于混淆了体积对气体和凝聚态的意义。请求出一个两组分的理想气体混合物和两组分理想溶液的偏摩尔体积。然后,比较二组偏摩尔体积有什么不同?

解 理想气体混合物的偏摩尔体积，以对第 1 种物质为例，

$$^mV_1 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2} = \frac{RT}{P_{\text{总}}} \left(\frac{\partial n}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2} = \frac{RT}{P_{\text{总}}} = \frac{\tau_1 RT}{P_1}.$$

可以发现，其偏摩尔体积就等于该总压强下任何理想气体的摩尔体积，而不是该气体的分压下的纯态摩尔体积。而理想溶液的偏摩尔体积

$$^mV_1 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2} = \left[\frac{\partial(V_{1,\text{纯}} + V_{2,\text{纯}})}{\partial n_1} \right]_{T,P,n_2} = V_{m,1},$$

就等于这个组分纯液态的摩尔体积。（两个组分纯液态的摩尔体积相等。）

5. 上面作业证明，理想气体混合物和理想溶液的体积不是一回事，彼此遵守的规律颇为不同。我们来看看，熵是不是也有类似的差别。请求出，(i) 理想溶液中成分 i 的偏摩尔熵，并与其纯态摩尔熵对比；(ii) 理想气体混合物成分 i 的偏摩尔熵，并与其纯态（纯态压强等于混合物中该成分的分压）的偏摩尔熵对比。结论是什么？气相混合物任意成分的偏摩尔熵和理想溶液的有区别吗？

解 (i) 成分 i 的偏摩尔熵

$$^mS_i = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T,P,n \neq n_i} = \left[\frac{\partial(\Delta_{\text{混}}S + \sum S_{i,\text{纯}})}{\partial n_i} \right]_{T,P,n \neq n_i} = \left(\frac{\partial \Delta_{\text{混}}S}{\partial n_i} \right)_{T,P,n \neq n_i} + S_{m,i}.$$

这时，利用麦克斯韦方程，避开复杂的 χ 对 n_i 求导（课堂上讨论过二组分的），

$$\left(\frac{\partial \Delta_{\text{混}}S}{\partial n_i} \right)_{T,P,n \neq n_i} = - \left(\frac{\partial \Delta_{\text{混}}\mu_i}{\partial T} \right)_{P,n} = - \left[\frac{\partial(RT \ln \chi_i)}{\partial T} \right]_{P,n} = -R \ln \chi_i,$$

所以

$$^mS_i = S_{m,i} - R \ln \chi_i.$$

(ii) 为了方便，暂且照搬 (i) 中的计算过程，

$$^mS_i = S_{m,i,\text{总压}} - R \ln \tau_i.$$

但是，这里的 $S_{m,i,\text{总压}}$ 是压强等于总压的纯气体熵。

利用熵变公式进行修正， $S_{m,i,\text{总压}} = S_{m,i,\text{分压}} + R \ln \tau_i$ ，于是我们得到了

$$^mS_i = S_{m,i,\text{分压}}.$$

于是，液态和气态混合物的区别在偏摩尔熵上也得到体现。

提示 也可以用麦克斯韦方程方便地求偏摩尔熵， $\left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T,P,n \neq n_i} = - \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P,n}$ ，只要分压相同，理想气体的化学势完全是相等的。事实上，对于理想气体混合物中的组分 i ， $\mu_i = \mu^\ominus + RT \ln P_i = \mu_{\text{纯}} + RT \ln \tau_i$ ，其中 $\mu_{\text{纯}}$ 是压强等于总压的纯理想气体的化学势。

6. P348 第 21 题

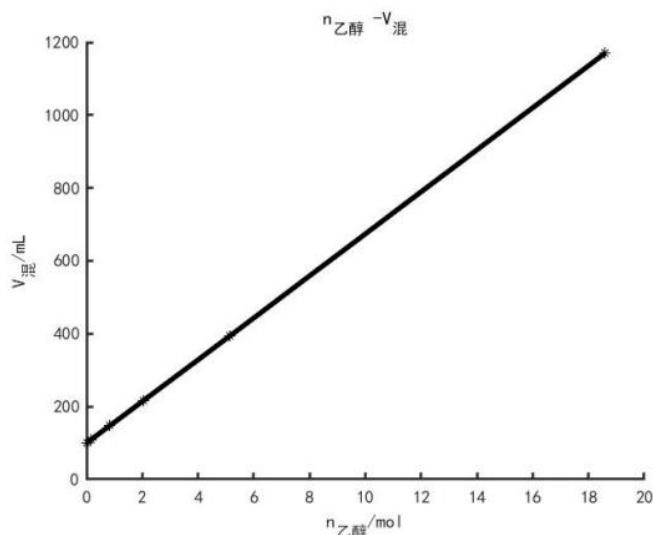
解 从图 8.4 中可以提取如下数据:

$\chi_{\text{乙醇}}$	0	0.03	0.13	0.27	0.48	0.77	1
ΔV	0	-0.23	-0.74	-1.05	-1.11	-0.73	0

按题给方法, 固定水量为 100 mL 不变, 则对应加入的乙醇的物质的量变为 $n_{\text{乙醇}} = \frac{\chi_{\text{乙醇}}}{1-\chi_{\text{乙醇}}} \times \frac{100}{18}$ 。图 8.4 中每个数据点对应的总物质的量 $n_{\text{总}} = \frac{100}{58\chi_{\text{乙醇}}+18(1-\chi_{\text{乙醇}})}$ 。混合物体积为 $V_{\text{混}} = \frac{100/18}{\frac{100(1-\chi_{\text{乙醇}})}{58\chi_{\text{乙醇}}+18(1-\chi_{\text{乙醇}})}}(100 - \Delta V)$, 计算结果列表如下:

$n_{\text{乙醇}}$	0	0.172	0.830	2.05	5.13	18.6	/
$V_{\text{混}}$	100	110	147	217	393	1170	/

作图如下:



拟合得到方程: $V_{\text{混}} = 99.98 + 56.66n_{\text{乙醇}} + 0.1114n_{\text{乙醇}}^2 - 3.463 \times 10^{-3}n_{\text{乙醇}}^3$ 。求导得到:

$${}^mV_{\text{乙醇}} = \left(\frac{\partial V_{\text{混}}}{\partial n_{\text{乙醇}}} \right)_{T,P,n_{\text{水}}} = 56.66 + 0.2228n_{\text{乙醇}} - 0.0104n_{\text{乙醇}}^2$$

当 $\chi_{\text{乙醇}} = 0.14$ 时, $n_{\text{乙醇}} = 0.90 \text{ mol}$, 代入得 ${}^mV_{\text{乙醇}} = 57 \text{ mL/mol}$ 。

同理, 可以得到 $V_{\text{混}} = 99.70 + 17.43n_{\text{水}} + 0.04156n_{\text{水}}^2 - 5.744 \times 10^{-4}n_{\text{水}}^3$, 故:

$${}^mV_{\text{水}} = \left(\frac{\partial V_{\text{混}}}{\partial n_{\text{水}}} \right)_{T,P,n_{\text{乙醇}}} = 17.43 + 0.0831n_{\text{乙醇}} - 1.723 \times 10^{-3}n_{\text{乙醇}}^2$$

当 $\chi_{\text{乙醇}} = 0.14$ 时, $n_{\text{水}} = 10.6 \text{ mol}$, 代入得 ${}^mV_{\text{水}} = 18 \text{ mL/mol}$ 。