

# 夏学期第六次作业参考答案

能量函数，过程自发性判据

2024 年 6 月 7 日

1 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  $\Delta S$ 、 $\Delta S_{\text{环}}$ 、 $\Delta G$  和  $\Delta A$ 。然后，请判断该过程的自发性，并指明判据。

解 在自由膨胀中外压强为零且系统绝热，有  $dU = dw + dq = 0$ ,  $\Delta S_{\text{环}} = 0$ ，因此自由膨胀的温度不变，进而由题给条件容易得到  $V_1 = 49.88 \text{ L}$ ,  $V_2 = 99.77 \text{ L}$ 。所以：

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = 2 \times 8.314 \times \ln \frac{99.77}{49.88} = 11.53 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_{\text{环}} = -\frac{q}{T_{\text{环}}} = 0$$

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S = -T\Delta S = -3458 \text{ J}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -T\Delta S = -3458 \text{ J}$$

该过程既不属于定温定压过程也不属于定温定容过程，判断过程自发性应该从热力学第二定律入手，有  $\Delta S_{\text{总}} = \Delta S + \Delta S_{\text{环}} > 0$ ，因此该过程自发不可逆。

2 对于教材例 5.6，有同学做了下面的运算而得到了  $\Delta A$ 。

$$\begin{aligned}\Delta A &= \Delta U - T\Delta S \\ &= 0 - (T\Delta_{\text{左}} + T\Delta_{\text{右}}) \\ &= -n_{\text{左}}RT \ln \frac{V_{\text{总}}}{V_{\text{左, 始}}} - n_{\text{右}}RT \ln \frac{V_{\text{总}}}{V_{\text{右, 始}}} \\ &= -4532 \text{ J}\end{aligned}$$

在上式中， $V_{\text{总}}$  等于左右两边的体积之和。显然，这个  $\Delta A$  值与例题所得结果不相符。请帮这位同学想一想，是他错了还是例题解错了？不用统计热力学方法，该题的正确解法是什么？

解 很明显是他解错了，在这里容器两边是同种气体，按照他这个算法中间会多出对终态熵计算的重复部分。在这里正确的算法应该是首先考虑到两边气体压强不同，首先经历某个过程让隔板两边气体压强相等，然后抽去隔板使气体混合。容易得到该气体混合过程  $\Delta A_{\text{混}} = 0$ ，因此对整个过程有  $\Delta A_{\text{总}} = \Delta A + \Delta A_{\text{混}} = \Delta A$ 。通过隔板两侧力平衡的计算，我们容易得到：

$$V_{\text{左, 末}}/V_{\text{右, 末}} = 2/3, V_{\text{左, 末}} + V_{\text{右, 末}} = V_{\text{总}} = V$$

$$V_{\text{左, 始}} = 0.25V, V_{\text{左, 末}} = 0.4V, V_{\text{右, 始}} = 0.75V, V_{\text{右, 末}} = 0.6V$$

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S = -n_{\text{左}}RT \ln \frac{V_{\text{左, 末}}}{V_{\text{左, 始}}} - n_{\text{右}}RT \ln \frac{V_{\text{右, 末}}}{V_{\text{右, 始}}} = -337.5 \text{ J/K}$$

3 教材图 5.23 的汽缸和例 5.6 的始终态条件，但对汽缸和实验步骤做一点改造。汽缸内的超薄活塞先用一对固定栓固定在始态位置，实验从一步改为两步。(i) 实验开始时，拔掉固定栓，让活塞自由移动到平衡位置，请计算该步骤系统熵变、总熵变、 $\Delta A$ 。(ii) 把处于平衡位置的活塞缓慢抽出、维持系统内部气体的均匀分布，计算该步骤系统熵变、总熵变、 $\Delta A$ 。(iii) 把两步合并，计算整个过程的系统熵变、总熵变、 $\Delta A$ 。你的结果和例题一致还是和上题给出的结果一致？解答本题对于你理解上题和例题的矛盾有帮助吗？

解 上道题的做法对应就是这道题，所以重复内容不赘述了。(i) 拔掉固定栓后，活塞自由移动到平衡位置，系统熵变  $\Delta S = 1.125 \text{ J/K}$ ，总熵变  $\Delta S_{\text{总}} = 1.125 \text{ J/K}$ ， $\Delta A = -337.5 \text{ J}$ 。(ii) 缓慢抽出活塞，维持系统内部气体的均匀分布，系统熵变  $\Delta S = 0$ ，总熵变  $\Delta S_{\text{总}} = 0$ ， $\Delta A = 0$ 。(iii) 合并两步，系统熵变  $\Delta S = 1.125 \text{ J/K}$ ，总熵变  $\Delta S_{\text{总}} = 1.125 \text{ J/K}$ ， $\Delta A = -337.5 \text{ J}$ 。这个结果和上题的结果是一致的，这个题目的目的是让我们理解上题的矛盾，我猜如果做第三题的时候有点懵的话，做第四题对第三题是非常有帮助的。

4 在 1 bar 条件下，1 mol 水蒸汽在 373.15 K（水的沸点）时冷凝为液态水，该过程的焓变大约为 40 kJ/mol。请计算该过程中，系统的熵变、环境的熵变、总熵变。提示：该过程为平衡条件下的相变。

解 考虑到该过程为定温定压下的可逆相变，有  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$ ，注意到这是冷凝的过程，焓变为负，由此可以计算得到  $\Delta S = \frac{\Delta H}{T} = -107.2 \text{ J/K}$ ， $\Delta S_{\text{环}} = -\frac{\Delta H}{T} = 107.2 \text{ J/K}$ ， $\Delta S_{\text{总}} = 0$ ，由于这是一个可逆过程，因此总熵变为零，逻辑是自洽的。

5 根据上题的数据，请计算系统熵变对应的给定过程发生的几率。同时，请计算在此过程中，环境熵变对应的过程发生几率。当然，你也应该可以算出，在此过程中“环境与系统的总几率”。根据统计热力学的基本知识，我们以一个过程终态对始态的权重比为该过程的几率。研究一下你的结果。看看它们能够给你些什么启示。

解 系统熵变对应给定过程发生的几率为  $\frac{W_2}{W_1} = e^{\Delta S/k} = e^{-7.76 \times 10^{24}}$ ，环境熵变对应给定过程发生的几率为  $\frac{W'_2}{W'_1} = e^{\Delta S_{\text{环}}/k} = e^{+7.76 \times 10^{24}}$ ，总熵变对应给定过程发生的几率为  $\frac{W_{\text{末}}}{W_{\text{始}}} = 1$ 。由于过程可逆，总熵变为零，我们可以发现可逆过程终态和始态对应的概率是相等的，这符合“可逆”二字。

6 在以后章节里，我们将大量使用  $G$  判据。为了对此有所准备，请用上题同样的方法，计算一个  $\Delta G = 0.001 \text{ J}$  的定温定压过程 ( $T = 300 \text{ K}$ ,  $P = 1 \text{ bar}$ ) 发生的总几率。在同样的定温定压条件下，另一个过程的  $\Delta G = 0.001 \text{ J}$ ，请计算该过程发生的总几率。从你的结果出发，你对于本章关于  $G$  判据（以及  $S$  判据和  $A$  判据）的陈述是否有更加深刻的认识？

解 对于定温定压过程， $q_P = \Delta H$ ，因此我们有：

$$\begin{aligned} \frac{W_2}{W_1} &= e^{\Delta S_{\text{总}}/k} \\ &= e^{\Delta S/k} e^{\Delta S_{\text{环}}/k} \\ &= e^{\Delta S/k} e^{-\Delta H/kT} \\ &= e^{-\Delta G/kT} \end{aligned}$$

代入  $\Delta G = -0.001 \text{ J}, 0.001 \text{ J}$ , 可以算得  $\frac{W_2}{W_1} = e^{2.41 \times 10^{17}}, e^{-2.41 \times 10^{17}}$ , 由此可见很小的  $\Delta G$  就能带来权重的天差地别, 有力的印证了  $G, A, S$  等判据的合理性。