

§ 3.4 熵变的计算

熵是状态函数，可由可逆热温商来计算： $\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_r}{T}$
过程不可逆时，应假设可逆途径，用可逆热温商代入计算。

(一) 环境熵变的计算

当环境与系统交换了一定的热以后，环境的状态发生了极其微小的变化——可逆变化。

系统放热 ($-Q_{\text{sys}}$) = 环境吸收热 (Q_{amb})

则：

$$\Delta S_{\text{amb}} = \frac{Q_{\text{amb}}}{T_{\text{amb}}} = -\frac{Q_{\text{sys}}}{T_{\text{amb}}}$$

环境的熵变等于环境吸收的热与环境热力学温度之比



若环境由大量不发生相变化和化学变化的物质所构成，质量为 m ，质量热容为 c （不随温度变化），
系统放热（ $-Q_{\text{sys}}$ ）= 环境吸收热（ Q_{amb} ）

环境温度由 T_{amb} 变到 T'_{amb} 则： $Q_{\text{amb}} = mc(T'_{\text{amb}} - T_{\text{amb}})$

环境末态温度为： $T'_{\text{amb}} = T_{\text{amb}} + Q_{\text{amb}} / mc$

当环境与系统交换一定的热后，环境的状态发生了极其微小的变化——可逆变化

$$dS_{\text{amb}} = mc dT / T$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{amb}} &= \int_{T_{\text{amb}}}^{T'_{\text{amb}}} mc dT / T = mc \ln(T'_{\text{amb}} / T_{\text{amb}}) \\ &= mc \ln[1 + (Q_{\text{amb}} / mcT_{\text{amb}})] \end{aligned}$$

当 m 很大时 $\ln[1 + (Q_{\text{amb}} / mcT_{\text{amb}})] \approx Q_{\text{amb}} / mcT_{\text{amb}}$

$$\Delta S_{\text{amb}} = \frac{Q_{\text{amb}}}{T_{\text{amb}}} = -\frac{Q_{\text{sys}}}{T_{\text{amb}}}$$



§ 3.4 熵变的计算

(二) 系统熵变计算

1. 单纯 pVT 变化过程熵变的计算

(1) 理想气体单纯 pVT 变化过程

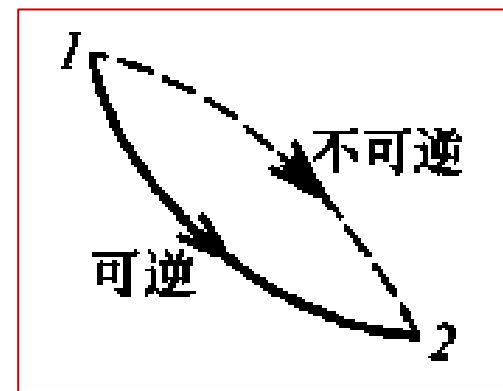
理想气体 pVT 可逆变化，可逆热为

$$\delta Q_r = dU + pdV$$

$$dS = \frac{\delta Q_r}{T} = \frac{dU}{T} + \frac{pdV}{T} = \frac{nC_{V,m}dT}{T} + \frac{nRdV}{V}$$

$$dS = \frac{nC_{V,m}dT}{T} + \frac{nRdV}{V}$$

$$\Delta S = nC_{v,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$



$$\Delta S_{\text{可逆}} = \Delta S_{\text{不可逆}}$$



§ 3.4 熵变的计算

(1) 理想气体单纯 pVT 变化过程

$$\Delta S = nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\downarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{p_1 T_2}{p_2 T_1}$$

$$\Delta S = nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{p_1 T_2}{p_2 T_1} = nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{p_1}{p_2} = n(C_{V,m} + R) \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{p_1}{p_2}$$

$$\Delta S = nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{p_2}{p_1}$$

$$\downarrow \frac{T_2}{T_1} = \frac{V_2 p_2}{V_1 p_1}$$

$$\Delta S = nC_{p,m} \ln \frac{V_2 p_2}{V_1 p_1} - nR \ln \frac{p_2}{p_1} = nC_{p,m} \ln \frac{V_2}{V_1} + nC_{p,m} \ln \frac{p_2}{p_1} - nR \ln \frac{p_2}{p_1}$$

$$\Delta S = nC_{p,m} \ln \frac{V_2}{V_1} + nC_{V,m} \ln \frac{p_2}{p_1}$$



§ 3.4 熵变的计算

(1) 理想气体单纯 pVT 变化过程

理想气体 pVT 变化过程

$$dS = \frac{nC_{V,m}dT}{T} + \frac{nRdV}{V}$$

$$\Delta S = nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S = nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{p_2}{p_1}$$

$$\Delta S = nC_{p,m} \ln \frac{V_2}{V_1} + nC_{V,m} \ln \frac{p_2}{p_1}$$

气体恒温过程

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = -nR \ln \frac{p_2}{p_1}$$

变温过程

恒容变温过程：

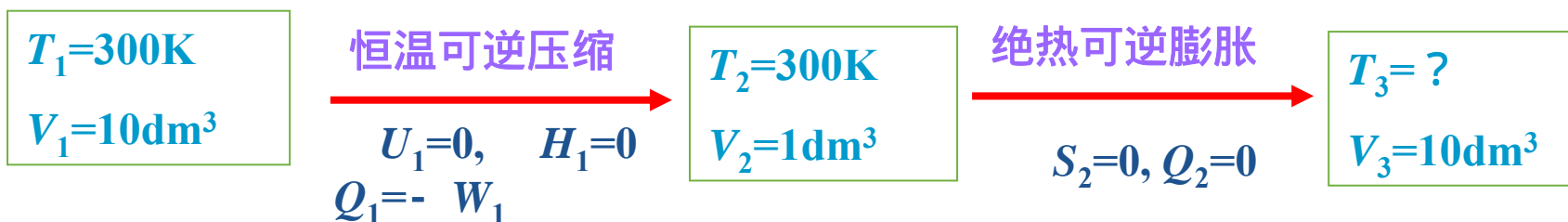
$$\Delta S = nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

恒压变温过程：

$$\Delta S = nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$$



0.5mol 的 $N_2(g)$ (可视为理想气体, $C_{v,m}=2.5R$), 由 $27^\circ C$ 、 $10dm^3$ 经恒温可逆压缩至 $V_2=1dm^3$, 再经绝热可逆膨胀使终态体积恢复至始态。求整个过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 。



$$\Delta S_2 = nC_{v,m} \ln \frac{T_3}{T_2} + nR \ln \frac{V_3}{V_2} = 0 \quad \frac{5}{2}R \ln \frac{T_3/K}{300} + R \ln \frac{10}{1} = 0 \quad T_3 = 119K$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \Delta S_1 = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = 0.5 \times 8.314 \ln \frac{1}{10} J/K = -9.57 J \cdot K^{-1}$$

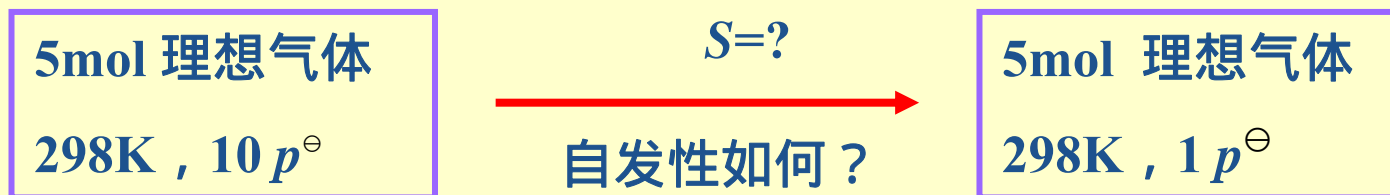
$$\Delta U = nC_{v,m} (T_3 - T_1) = 0.5 \times \frac{5}{2} \times 8.314 (119 - 300) J = -1881 J$$

$$\Delta H = nC_{p,m} (T_3 - T_1) = 0.5 \times \frac{7}{2} \times 8.314 (119 - 300) J = -2633 J$$

$$Q = Q_1 + Q_2 = Q_1 = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = 0.5 \times 8.314 \times 300 \ln \frac{1}{10} J = -2872 J$$

$$W = \Delta U - Q = 991 J$$

例题：试求下列过程的熵变：



(1) 可逆膨胀；(2) 真空膨胀；(3) 在外压 $1 p$ 膨胀

解：(1) 是等温可逆膨胀

$$\Delta S_{\text{系1}} = nR \ln \frac{p_1}{p_2} = (5 \times 8.314 \ln 10) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} = 95.72 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$Q_{\text{系1}} = \Delta S_{\text{系1}} T = -Q_{\text{环1}}$$

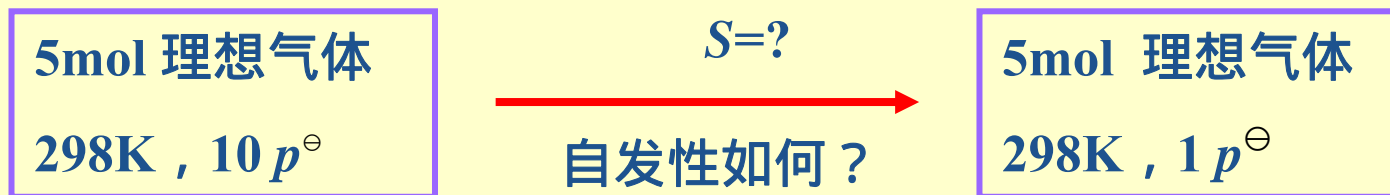
$$\Delta S_{\text{环1}} = \frac{Q_{\text{环1}}}{T} = -\frac{Q_{\text{系1}}}{T} = -95.72 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{总1}} = \Delta S_{\text{系1}} + \Delta S_{\text{环1}} = 0$$

是可逆过程



例题：试求下列过程的熵变：



(1) 可逆膨胀；(2) 真空膨胀；(3) 在外压 $1 p^\ominus$ 膨胀

解：(2) 始终态相同 $\Delta S_{\text{系}2} = \Delta S_{\text{系}1} = 95.72 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$

又 向真空膨胀， $W = 0$
等温过程， $U = 0$

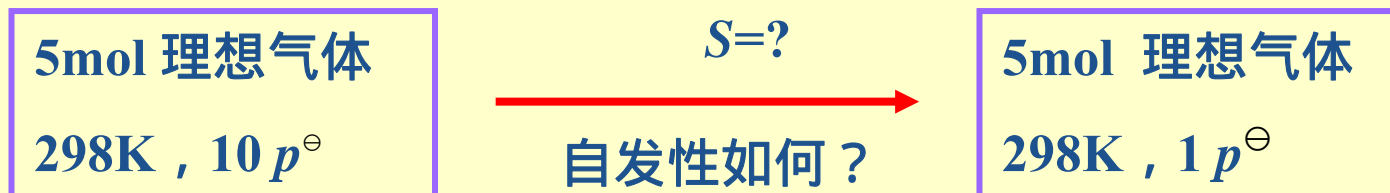
$Q_{\text{系}2} = 0$ ，即 $Q_{\text{环}2} = 0$ ， $S_{\text{环}2} = 0$

$\Delta S_{\text{总}2} = \Delta S_{\text{系}2} + \Delta S_{\text{环}2} = 95.72 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} > 0$

是不可逆自发过程



例题：试求下列过程的熵变：



(1) 可逆膨胀；(2) 真空膨胀；(3) 在外压 $1 p^\ominus$ 膨胀

解：(3) 始终态相同 $\Delta S_{\text{系}3} = \Delta S_{\text{系}1} = 95.72 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$

又 等温过程，

$$\begin{aligned}
 Q_{\text{系}3} &= -W = p_{\text{外}} \Delta V = p_{\text{外}} \left(\frac{nRT}{p_2} - \frac{nRT}{p_1} \right) \\
 &= \left[10^5 \left(\frac{5 \times 8.314 \times 298}{10^5} - \frac{5 \times 8.314 \times 298}{10 \times 10^5} \right) \right] \text{J} = 11.14 \text{kJ}
 \end{aligned}$$

$$Q_{\text{系}3} = -Q_{\text{环}3} \quad \Delta S_{\text{环}3} = \frac{Q_{\text{环}3}}{T} = -\frac{Q_{\text{系}3}}{T} = -37.41 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

是不可逆自发过程

$$\Delta S_{\text{总}3} = \Delta S_{\text{系}3} + \Delta S_{\text{环}3} = 58.3 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} > 0$$



1mol、298K、1013.25kPa 理想气体 ($C_{v,m} = 20.79 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), 用 348K 的恒温热源, 在 506.625kPa 恒定外压下加热至与外界平衡。求 ΔS 、 $\Delta S(\text{环})$ 、 $\Delta S(\text{隔})$ 。

解:
$$\Delta S = nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{p_2}{p_1}$$
$$= \left(1 \times (20.79 + 8.314) \ln \frac{348}{298} - 1 \times 8.314 \ln \frac{506.625}{1013.25} \right) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} = 10.277 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta U = nC_{v,m} (T_2 - T_1) = [1 \times 20.79(348 - 298)] \text{J} = 1039.5 \text{J}$$

$$W = -p(\text{环})(V_2 - V_1) = -p(\text{环}) \left(\frac{nRT_2}{p_2} - \frac{nRT_1}{p_1} \right)$$
$$= \left[-506.625 \left(\frac{1 \times 8.314 \times 348}{506.625} - \frac{1 \times 8.314 \times 298}{1013.25} \right) \right] \text{J} = -1654.5 \text{J}$$

$$Q = \Delta U - W = (1039.5 + 1654.5) \text{J} = 2694 \text{J}$$

$$\Delta S(\text{环}) = -Q/T(\text{环}) = -2694 \text{J} / 348 \text{K}^{-1} = -7.741 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S(\text{隔}) = \Delta S + \Delta S(\text{环}) = (10.277 - 7.741) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} = 2.536 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} > 0$$

隔离系统 $\Delta S(\text{隔}) > 0$ 为自发过程

§ 3.4 熵变的计算

(2) 凝聚态物质变温过程熵变的计算

恒压变温过程 $\delta Q_p = dH = nC_{p,m} dT$

$$\Delta_p S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{p,m} dT}{T} \xrightarrow{C_{p,m} \text{定}} \Delta_p S = nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

恒容变温过程 $\delta Q_V = dU = nC_{V,m} dT$

$$\Delta_V S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{V,m} dT}{T} \xrightarrow{C_{V,m} \text{定}} \Delta_V S = nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

对非恒容、非恒压变温过程

p 对液体、固体等凝聚态物质的 S 影响一般很小——忽略

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{p,m} dT}{T}$$



3.7 已知水的比定压热容 $c_p = 4.18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。今有1 kg, 10 的水经下列三种不同过程加热成100 的水，求过程的 ΔS_{sys} 、 ΔS_{amb} 及 ΔS_{iso} 。

- (1)系统与100 的热源接触；
- (2)系统先与55 的热源接触至热平衡，再与100 的热源接触；
- (3)系统先与40 , 70 的热源接触至热平衡，再与100 的热源接触。

解：熵为状态函数，在三种情况下系统的熵变相同

$$\Delta S_{\text{sys}} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{mc_p}{T} dT = mc_p \ln \frac{T_2}{T_1} = \left(1000 \times 4.184 \times \ln \frac{373.15}{283.15} \right) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 1155 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

过程中系统所得到的热为热源所放出的热，因此

$$(1) \Delta S_{\text{amb}} = \frac{-Q_{p,\text{sys}}}{T_2} = \frac{-mc_p(T_2 - T_1)}{T_2} = \left[\frac{-1000 \times 4.184 \times (373.15 - 283.15)}{373.15} \right] \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = -1009 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{iso}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{amb}} = (1155 - 1009) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 146 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

3.7 已知水的比定压热容 $c_p = 4.18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。今有1 kg, 10 的水经下列三种不同过程加热成100 的水，求过程的 ΔS_{sys} 、 ΔS_{amb} 及 ΔS_{iso} 。

(1)系统与100 的热源接触；

(2)系统先与55 的热源接触至热平衡，再与100 的热源接触；

(3)系统先与40 ， 70 的热源接触至热平衡，再与100 的热源接触。

$$(2) \quad \Delta S_{\text{amb}} = \frac{-mc_p(T_2' - T_1)}{T_2'} + \frac{-mc_p(T_2 - T_2')}{T_2} = -1078 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{iso}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{amb}} = (1155 - 1078) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 77 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$(3) \quad \Delta S_{\text{amb}} = \frac{-mc_p(T_2' - T_1)}{T_2'} + \frac{-mc_p(T_2'' - T_2')}{T_2''} + \frac{-mc_p(T_2 - T_2'')}{T_2} = -1103 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{iso}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{amb}} = (1155 - 1103) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 52 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

在容积为 200 dm^3 的绝热容器中有始态为 0°C , 100 kPa 的 $\text{Ar}(\text{g})$ 及 100°C 的 $\text{Cu}(\text{s})$ 500 g 。求达到平衡态时的 T, p 及过程的 $\Delta H, \Delta S$ 。 $\text{Ar}(\text{g})$ 适用于理想气体状态方程。已知 $\text{Ar}(\text{g})$ 和 $\text{Cu}(\text{s})$ 的摩尔定压热容分别为 $20.786 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 及 $24.435 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

解：过程绝热恒容， $Q_V = \Delta U = 0$ ，末态温度为 T_2 ，

$$\Delta U(\text{Ar}) = \int_{T_1(\text{Ar})}^{T_2} n(\text{Ar}) C_{V,m}(\text{Ar}) dT = n(\text{Ar}) C_{V,m}(\text{Ar}) \{ T_2 - T_1(\text{Ar}) \}$$

$$\Delta U(\text{Cu}) \approx \Delta H = \int_{T_1(\text{Cu})}^{T_2} n(\text{Cu}) C_{p,m}(\text{Cu}) dT = n(\text{Cu}) C_{p,m}(\text{Cu}) \{ T_2 - T_1(\text{Cu}) \}$$

有 $\Delta U(\text{Ar}) + \Delta U(\text{Cu}) = 0$

得末态温度为
$$T_2 = \frac{n(\text{Ar}) C_{V,m}(\text{Ar}) T_1(\text{Ar}) + n(\text{Cu}) C_{p,m}(\text{Cu}) T_1(\text{Cu})}{n(\text{Ar}) C_{V,m}(\text{Ar}) + n(\text{Cu}) C_{p,m}(\text{Cu})}$$

$$n(\text{Ar}) = \frac{p_1 V}{RT_1(\text{Ar})} = \frac{100 \text{ kPa} \times 200 \text{ dm}^3}{8.315 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times 273.15 \text{ K}} = 8.806 \text{ mol}$$

$$n(\text{Cu}) = m(\text{Cu}) / M(\text{Cu}) = 500 \text{ g} / 63.546 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 7.868 \text{ mol}$$

$$C_{V,m}(\text{Ar}) = C_{p,m}(\text{Ar}) - R = (20.786 - 8.315) \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} = 12.471 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$T_2 = \left(\frac{8.806 \times 12.471 \times 273.15 + 7.868 \times 24.435 \times 373.15}{8.806 \times 12.471 + 7.868 \times 24.435} \right) \text{ K} = 336.79 \text{ K}$$

$$\begin{aligned}\Delta S(\text{Ar}) &= \int_{T_1(\text{Ar})}^{T_2} \frac{n(\text{Ar}) C_{V,m}(\text{Ar}) dT}{T} = n(\text{Ar}) C_{V,m}(\text{Ar}) \ln \frac{T_2}{T_1(\text{Ar})} \\ &= 8.806 \text{ mol} \times 12.471 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \ln \frac{336.79}{273.15} = 23.00 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S(\text{Cu}) &= \int_{T_1(\text{Cu})}^{T_2} \frac{n(\text{Cu}) C_{p,m}(\text{Cu}) dT}{T} = n(\text{Cu}) C_{p,m}(\text{Cu}) \ln \frac{T_2}{T_1(\text{Cu})} \\ &= 7.868 \text{ mol} \times 24.435 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \ln \frac{336.79}{373.15} = -19.71 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

$$\Delta S = \Delta S(\text{Ar}) + \Delta S(\text{Cu}) = (23.00 - 19.71) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 3.29 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

此过程绝热, $\Delta S > 0$, 故过程不可逆。

系统恒容, 过程中可以认为 $\text{Ar}(\text{g})$ 的体积未变, 故

$$p_2 = \frac{T}{T_1(\text{Ar})} p_1 = \frac{336.79}{273.15} \times 100 \text{ kPa} = 123.30 \text{ kPa}$$

$$\begin{aligned}\Delta H &= \Delta U + \Delta(pV) = \Delta(pV) = V \Delta p = V(p_2 - p_{1,\text{Ar}}) \\ &= 200 \times (123.30 - 100) \text{ J} = 4.66 \text{ kJ}\end{aligned}$$

§ 3.4 熵变的计算

(3) 理想气体、凝聚态物质的混合或传热过程

计算原则：分别计算各组成部分的熵变，然后求和；

注意：计算理想气体混合物各组分熵变时：

若用 $\Delta S = nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{p_2}{p_1}$ p ：各气体的分压

若用 $\Delta S = nC_{v,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$ V ：混合前为气体实际占有的体积
混合后为气体的总体积

“混合”仅限两种或两种以上不同理想气体的混合，
或不同温度的两部分或多部分同一种液态物质的混合



例3.4.2 一绝热容器中有一隔板,将3 mol的 $N_2(g)$ 和2 mol的 $O_2(g)$ 隔开,两边皆为300 K, 1dm^3 。 N_2 和 O_2 可视为理想气体。

- (1)求抽掉隔板后混合过程的熵变 $\Delta_{\text{mix}}S$, 并判断过程的可逆性;
 (2)将混合气体恒温压缩至 1dm^3 , 求熵变。

解：(1) 容器绝热, $Q=0$;
 容器体积不变, $W=0$, 故 $U=0$,
 说明理想气体混合过程 $T=0$ 。

绝
热

3 mol $N_2(g)$	2 mol $O_2(g)$
300 K	300 K
1 dm^3	1 dm^3

$$\Delta S(N_2) = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = \left(3 \times 8.314 \times \ln \frac{2}{1} \right) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 17.29 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S(O_2) = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = \left(2 \times 8.314 \times \ln \frac{2}{1} \right) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 11.52 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

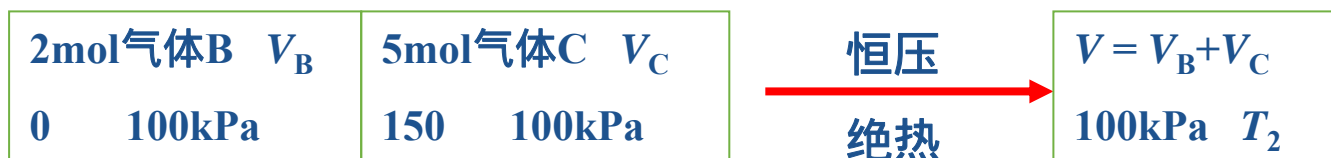
$$\Delta_{\text{mix}}S = \Delta S(N_2) + \Delta S(O_2) = 28.81 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$Q=0$, 为隔离系统, $\Delta_{\text{mix}}S = \Delta_{\text{iso}}S > 0$, 混合过程不可逆。

(2) 混合气体压缩过程熵变:

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = \left(5 \times 8.314 \times \ln \frac{1}{2} \right) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = -28.81 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

例3.4.3 始态为0 、 100 kPa的2 mol单原子理想气体B与150 、 100 kPa的5 mol双原子理想气体C，在恒压100 kPa下绝热混合达到平衡态，求过程的 W 、 ΔU 及 ΔS 。



解：据恒压绝热 $Q_p = \Delta H = 0$ ，及理想气体的焓只是温度的函数，求出末态温度 T_2 。

$$\Delta H = \Delta H_B + \Delta H_C = n_B C_{p,m}(B) \{T_2 - T_1(B)\} + n_C C_{p,m}(C) \{T_2 - T_1(C)\} = 0$$

$$T_2 = \frac{n_B C_{p,m}(B) T_1(B) + n_C C_{p,m}(C) T_1(C)}{n_B C_{p,m}(B) + n_C C_{p,m}(C)} = \left(\frac{2 \times 2.5 \times 273.15 + 5 \times 3.5 \times 423.15}{2 \times 2.5 + 5 \times 3.5} \right) \text{ K}$$

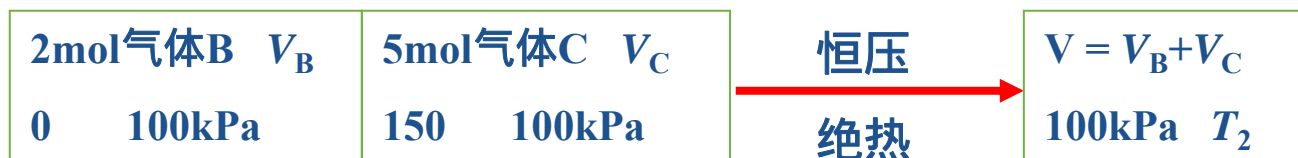
$$= 389.82 \text{ K}$$

$$W = \Delta U = n_B C_{V,m}(B) \{T_2 - T_1(B)\} + n_C C_{V,m}(C) \{T_2 - T_1(C)\}$$

$$= \{2 \times 1.5 \times 8.315 \times (389.82 - 273.15) + 5 \times 2.5 \times 8.315 \times (389.82 - 423.15)\} \text{ J}$$

$$= -554 \text{ J}$$

例3.4.3 始态为0 、 100 kPa的2 mol单原子理想气体B与150 、 100 kPa的5 mol双原子理想气体C，在恒压100 kPa下绝热混合达到平衡态，求过程的W、 ΔU 及 ΔS 。



末态分压 $p_2(B) = \{ n_B / (n_B + n_C) \} p = 28.57 \text{ kPa}$.

$p_2(C) = p - p_2(B) = (100 - 28.57) \text{ kPa} = 71.43 \text{ kPa}$.

$$\Delta S_B = n_B C_{p,m}(B) \ln \frac{T_2}{T_1(B)} - n_B R \ln \frac{p_2(B)}{p_1(B)}$$

$$\Delta S_B = n_B C_{v,m} \ln \frac{T_2}{T_1(B)} + n_B R \ln \frac{V}{V_B}$$

$$= \left\{ 2 \times 2.5 \times 8.315 \ln \left(\frac{389.82}{273.15} \right) - 2 \times 8.315 \ln \left(\frac{28.57}{100} \right) \right\} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 35.62 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_C = n_C C_{p,m}(C) \ln \frac{T_2}{T_1(C)} - n_C R \ln \frac{p_2(C)}{p_1(C)}$$

$$= \left\{ 5 \times 3.5 \times 8.315 \ln \left(\frac{389.82}{423.15} \right) - 5 \times 8.315 \ln \left(\frac{71.43}{100} \right) \right\} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 2.05 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S = \Delta S_B + \Delta S_C = (35.62 + 2.05) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 37.67 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

过程绝热, $\Delta S > 0$, 故为不可逆过程。

2、相变过程熵变的计算

(1) 可逆相变

在两相平衡压力和温度下的相变。

$$\Delta_{\alpha}^{\beta}S = \Delta_{\alpha}^{\beta}H/T$$

例题：计算1mol冰在273K，101325Pa下熔化为水的熵变，已知冰的熔化热为6004J·mol⁻¹

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} = \frac{6004}{273.2} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 22.0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

(2) 不可逆相变

不在相平衡温度或相平衡压力下的相变。

过冷液体凝固的过程

过饱和蒸气凝结的过程

过热液体的蒸发过程等



不可逆相变过程

必须设计一条包括有可逆相变步骤在内的可逆途径；
设计过程的原则：**不改变过程的压力。**

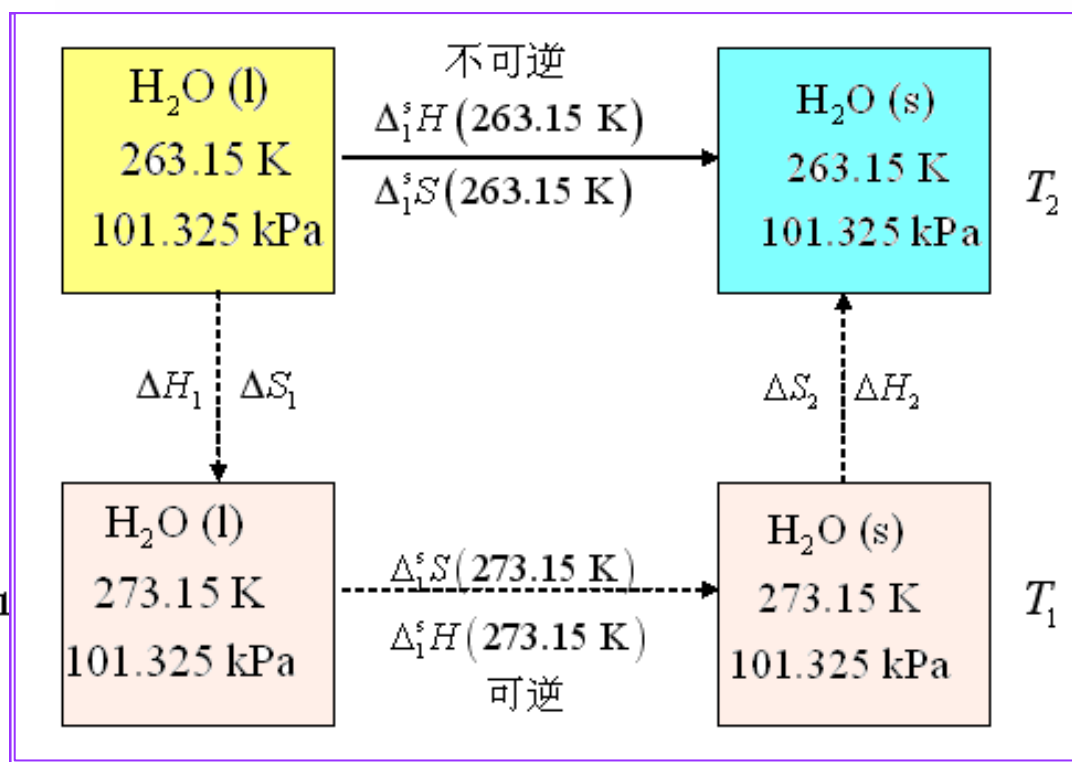


例：1 mol 过冷水在 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ， 101.325 kPa 下凝固 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的冰，求系统的熵变 ΔS 。已知： $C_{p,m}(\text{冰}) = 37.6\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ， $C_{p,m}(\text{水}) = 75.3\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ，水的凝固热 $\Delta_1^{\circ}H_m(273.15\text{ K}, 101.325\text{ kPa}) = -6020\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$

解：利用题给条件设计途径： $\Delta_1^{\circ}S(263.15\text{ K}) = \Delta_1^{\circ}S(273.15\text{ K}) + \Delta S_1 + \Delta S_2$

$$\begin{aligned}\Delta S_1 &= nC_{p,m}(\text{水}) \ln \frac{T_1}{T_2} \\ &= \left\{ 1 \times 75.3 \times \ln \frac{273.15}{263.15} \right\} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1} \\ &= 2.808 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S_2 &= nC_{p,m}(\text{冰}) \ln \frac{T_2}{T_1} \\ &= \left\{ 1 \times 37.6 \times \ln \frac{263.15}{273.15} \right\} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1} \\ &= -1.402 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\end{aligned}$$



$$\Delta_1^{\circ}S(273.15\text{ K}) = n \frac{\Delta_1^{\circ}H_m}{T} = \left(1 \times \frac{-6020}{273.15} \right) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1} = -22.039 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$$

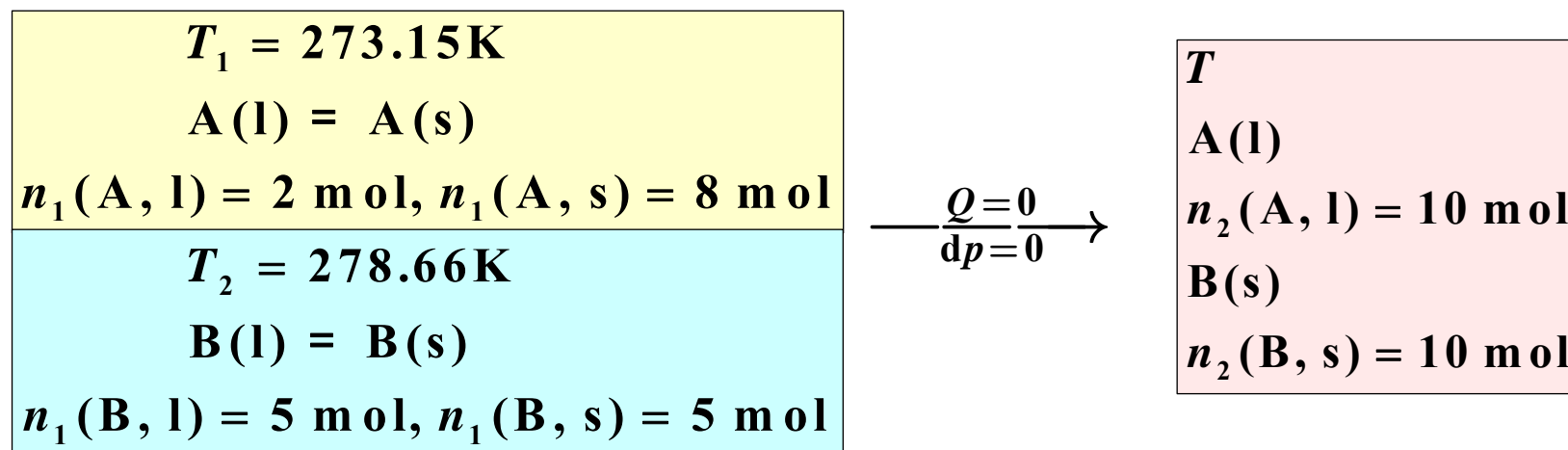
$$\Delta_1^{\circ}S(263.15\text{ K}) = \{-22.039 + 2.808 - 1.402\} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1} = -20.633 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$$

3.27 已知常压下冰的熔点为0 ，苯的熔点为5.51 。今有两个用绝热层包围的容器，一容器中为0 的 8 mol H₂O (s)与2 mol H₂O(l)成平衡。另一容器中为5.51 的5 mol C₆H₆(l)与5 mol C₆H₆(s)成平衡。现将两容器接触，去掉两容器间的绝热层，使两容器达到新的平衡态。求过程的 S。已知：

$$\Delta_{\text{fus}} H_m(\text{C}_6\text{H}_6) = 9.832 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \Delta_{\text{fus}} H_m(\text{H}_2\text{O}) = 6.004 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 75.37 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, C_{p,m}(\text{C}_6\text{H}_6, \text{s}) = 122.59 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

解：以A代表H₂O，B代表C₆H₆，设液态苯全部凝固，冰全部融化，过程示意如下：



$T_1 = 273.15\text{K}$ $A(l) = A(s)$ $n_1(A, l) = 2\text{ mol}, n_1(A, s) = 8\text{ mol}$
$T_2 = 278.66\text{K}$ $B(l) = B(s)$ $n_1(B, l) = 5\text{ mol}, n_1(B, s) = 5\text{ mol}$

$$\xrightarrow[\text{d}p=0]{Q=0}$$

T $A(l)$ $n_2(A, l) = 10\text{ mol}$ $B(s)$ $n_2(B, s) = 10\text{ mol}$

由于过程 $Q_p = \Delta H = \Delta H(A) + \Delta H(B) = 0$ 则,

$$\begin{aligned} \Delta H(A) &= n_1(A, s)\Delta_{\text{fus}}H_m(A, s) + n_2(A, l)C_{p,m}(A, l)(T - T_1) \\ &= \left[8 \times 6.004 \times 10^3 + 10 \times 75.37(T / \text{K} - 273.15) \right] \text{J} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H(B) &= -n_1(B, l)\Delta_{\text{fus}}H_m(B, s) + n_2(B, s)C_{p,m}(B, s)(T - T_2) \\ &= \left[-5 \times 9.832 \times 10^3 + 10 \times 122.59(T / \text{K} - 278.66) \right] \text{J}. \end{aligned}$$

据 $\Delta H(A) + \Delta H(B) = 0$, 解得 $T = 277.13\text{K}$, 即 $t = 3.98^\circ\text{C}$,

所以, $0^\circ\text{C} < 3.98^\circ\text{C} < 5.51^\circ\text{C}$, 假设合理。

$T_1 = 273.15\text{K}$ $A(l) = A(s)$ $n_1(A, l) = 2\text{ mol}, n_1(A, s) = 8\text{ mol}$
$T_2 = 278.66\text{K}$ $B(l) = B(s)$ $n_1(B, l) = 5\text{ mol}, n_1(B, s) = 5\text{ mol}$

$$\xrightarrow[\text{d}p=0]{Q=0}$$

T $A(l)$ $n_2(A, l) = 10\text{ mol}$ $B(s)$ $n_2(B, s) = 10\text{ mol}$

因此

$$\Delta S(A) = \frac{n_1(A, s)\Delta_{\text{fus}}H_m(A, s)}{T_1} + n_2(A, l)C_{p,m}(A, l)\ln\frac{T}{T_1}$$

$$= \left(\frac{8 \times 6.004 \times 10^3}{273.15} + 10 \times 75.37 \ln \frac{277.13}{273.15} \right) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} = 186.75 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S(B) = \frac{-n_1(B, s)\Delta_{\text{fus}}H_m(B, s)}{T_2} + n_2(B, s)C_{p,m}(B, s)\ln\frac{T}{T_2}$$

$$= \left(\frac{-5 \times 9.832 \times 10^3}{278.66} + 10 \times 122.59 \ln \frac{277.13}{278.66} \right) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} = -183.17 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S = \Delta S(A) + \Delta S(B) = [186.75 + (-183.17)] \text{J} \cdot \text{K}^{-1} = 3.58 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$