

物理化学 B 第二次课堂练习

2024.03.13

院系:

姓名:

学号:

一、填表

指出下列过程中, 体系的 Q, W 和热力学函数 $\Delta U, \Delta H, \Delta S, \Delta G, \Delta F$ 的符号 (填“+”、“-”或“0”)。

过程	Q	W	ΔU	ΔH	ΔS	ΔG	ΔF
理想气体 绝热可逆膨胀	0	-	-	-	0	/	/
理想气体 等温自由 (向真空) 膨胀	0	0	0	0	+	-	-
水在 373 K, p^θ 下气化为水蒸气 (视为可逆相变)	+	-	+	+	+	0	-
理想气体 等温可逆压缩	-	+	0	0	-	+	+

二、判断题

- () 1. 热不可能由低温物体向高温物体传递而不引起其他变化。
- () 2. 熵是状态函数, 且是强度性质, 它反映了体系的混乱程度。
- () 3. 在孤立体系的某个自发过程中, 某些子体系的熵可以减小, 但体系的总熵必定增加。
- () 4. 封闭体系的绝热循环过程一定是个可逆循环过程。
- () 5. 体系经历不可逆过程, 其熵一定增加。
- () 6. 在等温等压不可逆过程中, 封闭体系对外作非体积功一定小于体系 Gibbs 自由能的降低值。
- () 7. 某体系发生恒压过程时体系的 Gibbs 自由能随温度上升而增加, 则该过程是熵增过程。
- () 8. 在一个自发变化中, 当体系无序度增至给定条件下所允许的最大值时, 体系达到平衡态。
- () 9. 当热力学温度达到零度时, 任何物质的熵均为零。
- () 10. 在无其它功的情况下, 封闭体系从同一始态经绝热可逆和绝热不可逆过程不可能到达同一个终态。

三、证明题

从热力学基本公式出发, 推导 Maxwell 关系式: $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

$G = G(T, p)$ 的全微分为

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp = -SdT + Vdp,$$

即: $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$ (1), $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$ (2),

$G = G(T, p)$ 的二阶导数与求导次序无关,

$$\text{则 } \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} = \left[\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p\right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T\right]_p,$$

将 (1) (2) 带入全微分得: $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p,$

证毕。

四、计算题

白锡和黑锡是锡的两种常见晶型。从热力学手册上查到它们在 298 K, p^θ 下的热力学数据如下表:

	$\frac{\Delta_r H_m^\theta}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{S_m^\theta}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$	$\frac{C_{p,m}}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$
白锡	0	52.30	26.51
黑锡	-2197	44.76	25.73

请通过计算说明:

- (1) 298 K, p^θ 下白锡和黑锡哪种晶型稳定。
- (2) 283 K, p^θ 下白锡和黑锡哪种晶型稳定。

假设反应为“白锡→黑锡”

- (1) 等温等压下 Gibbs 自由能变判定反应方向。

$\Delta_r G_m^\theta = \Delta_r H_m^\theta - T\Delta_r S_m^\theta = (-2197 - 298 \times (44.76 - 52.30)) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 49.92 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$,
白锡稳定;

- (2) 应用 Kirchhoff 定律和 Gibbs-Helmholtz 公式求解反应的热力学函数变化值。

解法 1: 283 K 时, 由 Kirchhoff 定律,

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\theta(T) &= \Delta_r H_m^\theta(298 \text{ K}) + \int_{298 \text{ K}}^T C_{p,m} dT \\ &= (-2197 - ((T/\text{K}) - 298) \times (26.51 - 25.73)) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= (-1964.56 - 0.78 (T/\text{K})) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1},\end{aligned}$$

由 Gibbs-Helmholtz 公式, $\frac{\Delta_r G_m^\theta(283 \text{ K})}{283 \text{ K}} - \frac{\Delta_r G_m^\theta(298 \text{ K})}{298 \text{ K}} = \int_{298 \text{ K}}^{283 \text{ K}} -\frac{\Delta_r H_m^\theta(T)}{T^2} dT$,

代入 $\Delta_r H_m^\theta(T)$, 解得 $\Delta_r G_m^\theta(283 \text{ K}) = -62.88 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$,
黑锡稳定。

解法 2: 分别求 283 K 时的 $\Delta_r H_m^\theta$ 和 $\Delta_r S_m^\theta$ 从而解出 $\Delta_r G_m^\theta$

由解法 1, $\Delta_r H_m^\theta(T) = (-1964.56 - 0.78 (T/\text{K})) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$,

$T = 283 \text{ K}$ 时, 得 $\Delta_r H_m^\theta(283 \text{ K}) = -2185.3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$,

$\Delta_r S_m^\theta(283 \text{ K})$ 可由 $\Delta_r S_m^\theta(T_2) = \Delta_r S_m^\theta(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r C_{p,m}}{T} dT$ 计算,

$$\text{则 } \Delta_r S_m^\theta(283 \text{ K}) = \left(\Delta_r S_m^\theta(298 \text{ K}) + \int_{298}^{283} \frac{25.73 - 26.51}{T/\text{K}} d(T/\text{K}) \right) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = -7.4997 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$\Delta_r G_m^\theta(283 \text{ K}) = \Delta_r H_m^\theta(283 \text{ K}) - T\Delta_r S_m^\theta(283 \text{ K}) = -62.88 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$,
黑锡稳定。

解法 3: 利用孤立体系的熵判据

根据之前的计算结果,

298 K 时, 体系熵变 $\Delta_r S_{m,\text{体}}^\theta(298 \text{ K}) = -7.54 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,

环境熵变 $\Delta_r S_{m,\text{环}}^\theta(298 \text{ K}) = -(-2197)/298 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 7.37 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,

总熵变 $\Delta_r S_{m,\text{总}}^\theta(298 \text{ K}) < 0$, 所以 298 K 时白锡稳定;

283 K 时, 体系熵变 $\Delta_r S_{m,\text{体}}^\theta(283 \text{ K}) = -7.4997 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,

环境熵变 $\Delta_r S_{m,\text{环}}^\theta(283 \text{ K}) = -(-2185.3)/283 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 7.72 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,

总熵变 $\Delta_r S_{m,\text{总}}^\theta(283 \text{ K}) > 0$, 所以 283 K 时黑锡稳定。