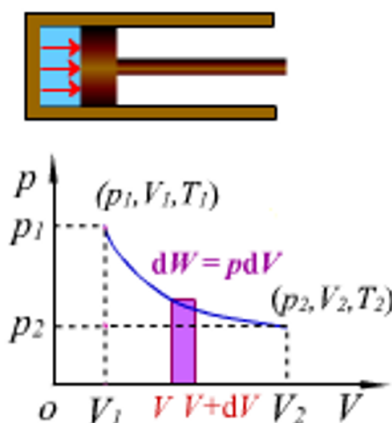


大学物理(2)期末速通教程

5. 热力学

5.0 基本公式

[准静态过程的功] 如下图,外界对气体或气体对外界做功使得气体体积由 V_1 变为 V_2 过程中做做功 $W = \int_{V_1}^{V_2} p dV$.



[热力学第一定律] $Q = \Delta E + W = E_2 - E_1 + W$.

(1)符号规定:

	Q	ΔE	W
+	吸热	内能增加	系统对外界做功
-	放热	内能减小	外界对系统做功

(2)对理想气体的准静态过程,有 $Q = \Delta E + \int_{V_1}^{V_2} p dV$.

(3)对微变过程,有 $dQ = dE + dW = dE + p dV$.

[Mole定体热容]

(1)1 mol理想气体在等体过程中吸热 dQ_V ,升温 dT ,则Mole定体热容 $C_{V,m} = \frac{dQ_V}{dT}$.

(2) ν mol理想气体在等体过程中升温 dT 需吸热 $dQ_V = \nu C_{V,m} dT$.

[Mole定压热容] 1 mol理想气体在等压过程中吸热 dQ_p ,升温 dT ,则Mole定压热容 $C_{p,m} = \frac{dQ_p}{dT}$.

[Mole热容的关系] $C_{p,m} = C_{V,m} + R$.

[Mole热容比] $\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}}.$

[热容] $C = \frac{dQ}{dT}.$

[比热容] $c = \frac{dQ}{m'dT} = \frac{C}{m'}.$

[Carnot循环]

(1) 设Carnot热机从高温热源吸热 Q_1 ,向低温热源放热 Q_2 ,同时对外做功 W ,

$$\text{则热机效率} \eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}.$$

(2) 设外界对Carnot致冷机做功 W ,Carnot致冷机从低温热源吸热 Q_2 ,向高温热源放热 Q_1 ,

$$\text{则致冷系数} e = \frac{Q_2}{|W|} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}.$$

(3) Carnot正循环的热机效率 $\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}.$

(4) Carnot逆循环的制冷系数 $e = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}.$

[热温比] 等温过程中吸收或放出的热量 Q 与热源温度 T 之比 $\frac{Q}{T}.$

[熵] 热力学系统从初态 A 变化到末态 B 时,系统熵的增量:

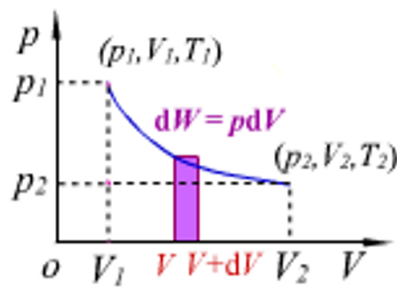
①可逆过程: $S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T}.$

②无限小可逆过程: $dS = \frac{dQ}{T}.$

5.1 准静态过程的功与热量

[准静态过程] 从一个平衡态到另一个平衡态所经的每一中间状态都可近似为平衡态的过程称为**准静态过程**.

[准静态过程的功] 如下图,外界对气体或气体对外界做功使得气体体积由 V_1 变为 V_2 过程中做做功 $W = \int_{V_1}^{V_2} p dV.$



[热量] 通过传热方式传递能量的量度,是系统与外界存在温差时发生的能量传递.

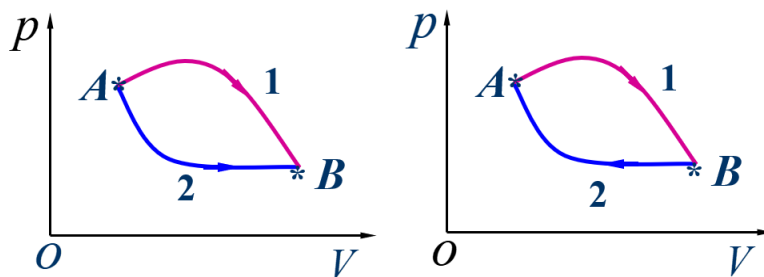
[功与热量的对比]

- (1)都是过程量,都与过程有关.
- (2)等效性:改变系统热运动状态的作用相同.
- (3)物理本质不同:
 - ①功是宏观运动与分子热运动间的过程量.
 - ②热量是分子热运动与分子热运动间的过程量.

5.2 内能与热力学第一定律

[内能] 内能是表征系统状态的单值函数.理想气体的内能只是温度的函数.

[改变系统状态的途径] 如下图,理想气体系统从状态A到状态B可采用做功或传热的方法.



(1)无论经什么过程,只要始末状态确定,做功与传热之和不变,即:

$$① W_{A1B} + Q_{A1B} = W_{A2B} + Q_{A2B}.$$

$$② W_{A1B2A} + Q_{A1B2A} = 0.$$

(2)系统内能的增量只与系统的始末状态有关,与系统经历的过程无关.

$$① \Delta E_{AB} = C.$$

$$② \Delta E_{A1B2A} = 0.$$

〔热力学第一定律〕 系统从外界吸收的热量一部分使系统的内能增加,另一部分使系统对外界做功,即 $Q = \Delta E + W = E_2 - E_1 + W$.

(1)符号规定:

	Q	ΔE	W
+	吸热	内能增加	系统对外界做功
-	放热	内能减小	外界对系统做功

(2)对理想气体的准静态过程,有 $Q = \Delta E + \int_{V_1}^{V_2} p dV$.

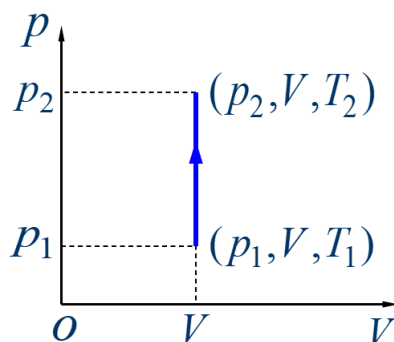
(3)对微变过程,有 $dQ = dE + dW = dE + p dV$.

〔第一类永动机〕 无需消耗系统的内能却能不断地对外界做功的机器称为**第一类永动机**.第一类永动机违反热力学第一定律,不可能实现.

5.3 理想气体的准静态过程

5.3.1 等体过程

〔等体过程〕 等体过程如下图所示:

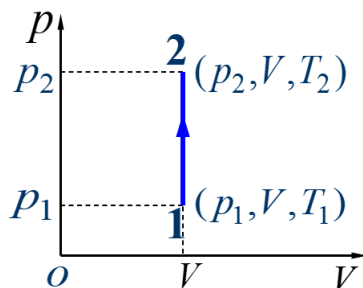


(1)特征: $V = \text{Const.}$.

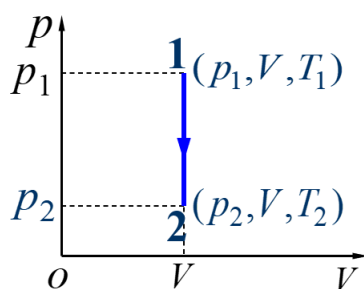
(2)过程方程: $\frac{p}{T} = \text{Const.}$.

(3) $dV = 0$, 则 $dW = 0$. 由热力学第一定律: $dQ_V = dE$.

(4)等体升压过程如下图所示:



(5)等体降压过程如下图所示:



[Mole定体热容]

(1)设1 mol理想气体在等体过程中吸热 dQ_V ,升温 dT .定义**Mole定体热容**为: $C_{V,m} = \frac{dQ_V}{dT}$.

$$C_{V,m} = 20.44 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

(2)对 ν mol理想气体,Mole定体热容 $C_{V,m} = \frac{dQ_V}{\nu dT}$,则 $dQ_V = dE = \nu C_{V,m} dT$.

$$\text{由热力学第一定律: } Q_V = \nu C_{V,m} (T_2 - T_1) = E_2 - E_1.$$

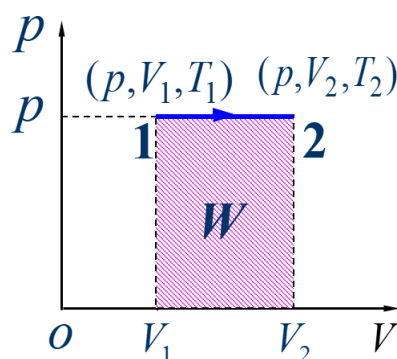
5.3.2 等压过程

[Mole定压热容] 1 mol理想气体在等压过程中吸热 dQ_p ,升温 dT .定义**Mole定压热容**为: $C_{p,m} = \frac{dQ_p}{dT}$.

[Mole热容的关系] $dQ_p = C_{p,m} dT = dE + pdV$, $dE = C_{V,m} dT$, $pdV = RdT$,联立得: $C_{p,m} = C_{V,m} + R$.

[Mole热容比] $\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}}$.

[等压过程] 等压过程如下图所示:



(1)特征: $p = \text{Const.}$.

(2)过程方程: $\frac{V}{T} = \text{Const.}$.

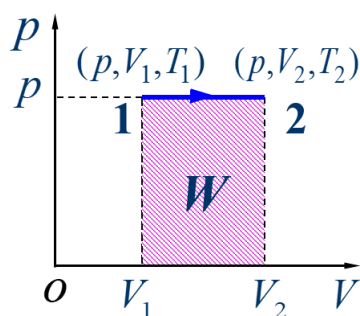
(3)系统对外界做功 $W = p(V_2 - V_1) = \nu R(T_2 - T_1)$.

(4)由热力学第一定律: $dQ_p = dE + dW$.

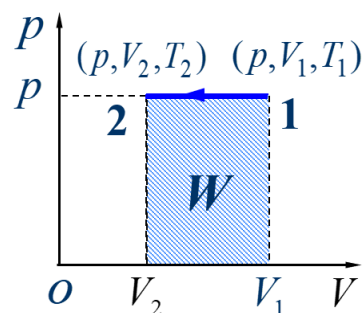
(5) 热量增量 $Q_p = \nu C_{p,m}(T_2 - T_1)$.

(6) 内能增量 $E_2 - E_1 = \nu C_{V,m}(T_2 - T_1)$.

(7) 等压膨胀过程如下图所示:



(8) 等压压缩过程如下图所示:

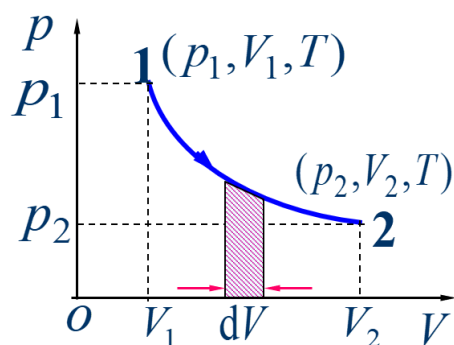


[热容] $C = \frac{dQ}{dT}$.

[比热容] $c = \frac{dQ}{m' dT} = \frac{C}{m'}$.

5.3.3 等温过程

[等温过程] 等温过程如下图所示:



(1) 特征: $T = \text{Const.}$

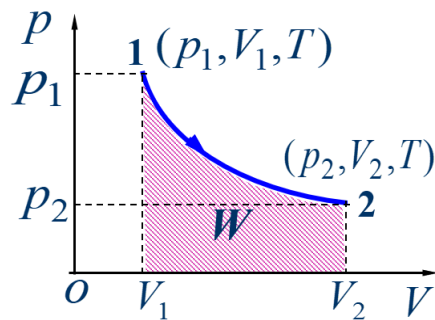
(2) 过程方程: $pV = \text{Const.}$

(3) $dE = 0$. 由热力学第一定律: $dQ_T = dW = pdV$.

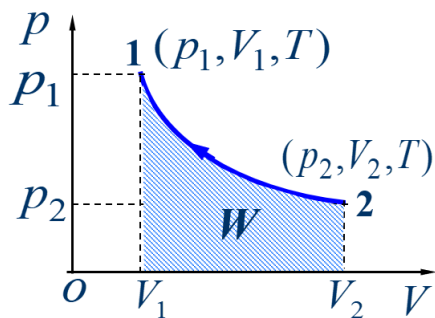
(4) 因 $Q_T = W = \int_{V_1}^{V_2} pdV$, 而 $p = \nu \frac{RT}{V}$,

$$\text{则 } Q_T = W = \int_{V_1}^{V_2} \nu \frac{RT}{V} dV = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \nu RT \ln \frac{p_1}{p_2}.$$

(5)等温膨胀过程如下图所示:

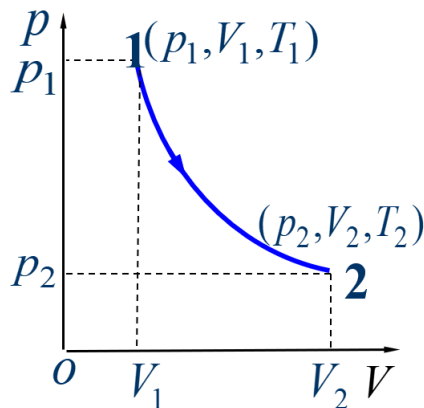


(6)等温压缩过程如下图所示:



5.3.4 绝热过程

[绝热过程] 绝热过程如下图所示:



(1)特征: $dQ = 0$.

(2)由热力学第一定律: $dW + dE = 0$, 则 $dW = -dE$.

(3)过程方程: $V^{\gamma-1}T = \text{Const.}$, $pV^{\gamma} = \text{Const.}$, $p^{\gamma-1}T^{-\gamma} = \text{Const.}$.

[证] 因 $dW = -dE$, 则 $p dV = -\nu C_{V,m} dT$, 代入 $pV = \nu RT$ 得: $\nu \frac{RT}{V} dV = -\nu C_{V,m} dT$.

分离量得: $\frac{dV}{V} = -\frac{C_{V,m}}{R} \cdot \frac{dT}{T}$, 其中 $\frac{C_{V,m}}{R} = \frac{C_{V,m}}{C_{p,m} - C_{V,m}}$.

两边积分得: $\int \frac{dV}{V} = -\frac{1}{\gamma-1} \int \frac{dT}{T}$, 即 $(\ln V + C_1) = -\frac{1}{\gamma-1} (\ln T + C_2)$.

两边取e的次幂后移项得: $V^{\gamma-1}T = e^{-C_2-C_1(\gamma-1)} = \text{Const.}$.

(4)内能增量 $dE = \nu C_{V,m} dT$.

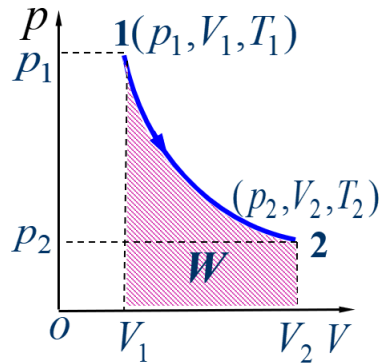
$$(5) \text{系统对外界做功 } W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = - \int_{T_1}^{T_2} \nu C_{V,m} dT = -\nu C_{V,m} (T_2 - T_1).$$

由热力学第一定律: $W = -\Delta E$, 则内能增量 $\Delta E = \nu C_{V,m} (T_2 - T_1)$.

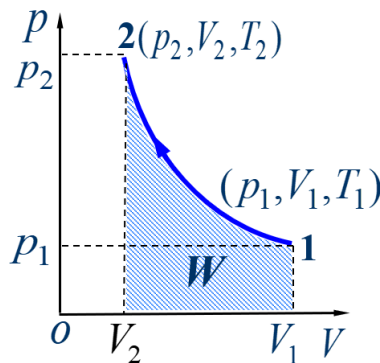
$$(6) \text{因 } pV = \nu RT,$$

$$\text{则系统对外界做功 } W = C_{V,m} \left(\frac{p_1 V_1}{R} - \frac{p_2 V_2}{R} \right) = \frac{C_{V,m}}{C_{p,m} - C_{V,m}} (p_1 V_1 - p_2 V_2) = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{\gamma - 1}.$$

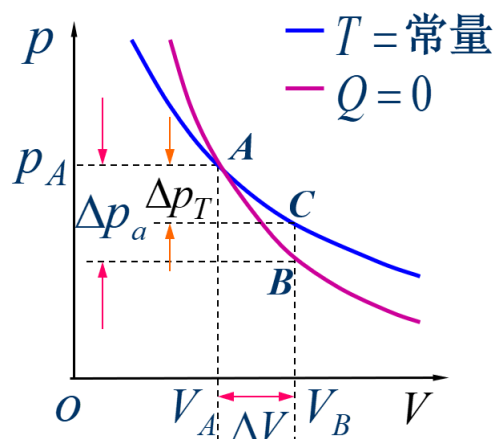
(7) 绝热膨胀过程如下图所示:



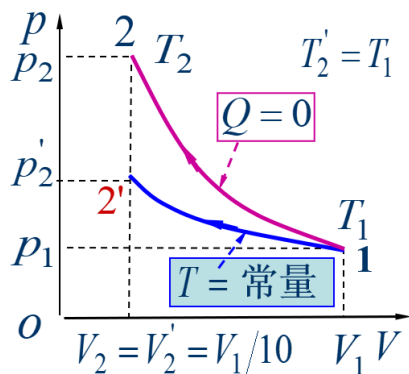
(8) 绝热压缩过程如下图所示:



(9) 绝热线的斜率大于等温线的斜率, 如下图所示:



[例5.3.1] 设有5 mol的 H_2 ,初始温度 20°C ,压强 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$.求下列过程中将 H_2 的体积压缩为原体积的 $\frac{1}{10}$ 需做的功:(1)等温过程;(2)绝热过程;(3)经过上述两过程后,气体的压强分别为多少.



[解] $T_0 = t_0 + 273 \text{ K} = 293 \text{ K}$.

$$(1) W'_{12} = \nu RT \ln \frac{p_1}{p_2'} = \nu RT \ln \frac{V_2'}{V_1} = -2.80 \times 10^4 \text{ J}.$$

$$(2) \text{因 } H_2 \text{ 是双原子分子, 则 } \gamma = \frac{i+2}{i} = \frac{7}{5} = 1.4. \text{ 故 } T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} = 753 \text{ K}.$$

$$W_{12} = -\nu C_{V,m} (T_2 - T_1) = -4.70 \times 10^4 \text{ J}.$$

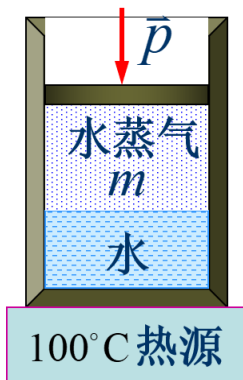
$$(3) \text{①对等温过程, 有 } p_2' = p_1 \cdot \frac{V_1}{V_2} = 1.01 \times 10^6 \text{ Pa}.$$

$$\text{②对绝热过程, 有 } p_2 = p_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma = 2.55 \times 10^6 \text{ Pa}.$$

[例5.3.2] 将 N_2 放在一个绝热气缸中,初始时压强为50 atm,温度为300 K.经急速膨胀后,其压强降1 atm使其液化,求此时的温度.

$$[解] N_2 \text{ 可视为理想气体, 其液化过程可视为绝热过程. 故 } T_2 = T_1 \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = 98.0 \text{ K}.$$

[例5.3.3] 一气缸内有一定的水,缸壁由良导热材料制成,作用于活塞上的压强 $p = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$,不计摩擦.初始时,活塞与水面接触.若热源温度缓慢升高至 100°C ,求将单位质量的水汽化为水蒸气时内能的变化量.已知汽化热 $L = 2.26 \times 10^6 \text{ J/kg}$,密度 $\rho_{\text{液体水}} = 1040 \text{ kg/m}^3$, $\rho_{\text{水蒸气}} = 0.598 \text{ kg/m}^3$.



$$[解] \text{ 设水质量为 } m, \text{ 则它汽化所需的热量 } Q = mL, \text{ 汽化后体积膨胀 } \Delta V = m \left(\frac{1}{\rho_{\text{水蒸气}}} - \frac{1}{\rho_{\text{水}}} \right).$$

$$\text{系统对外界做功 } W = \int p dV = p \Delta V = pm \left(\frac{1}{\rho_{\text{水蒸气}}} - \frac{1}{\rho_{\text{水}}} \right).$$

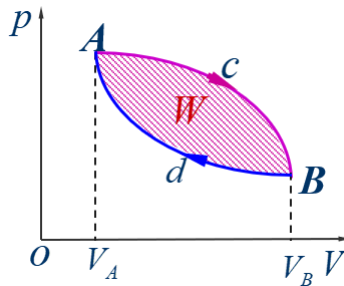
$$\text{由热力学第一定律: } \Delta E = Q - W = mL - pm \left(\frac{1}{\rho_{\text{水蒸气}}} - \frac{1}{\rho_{\text{水}}} \right).$$

$$\text{故 } \frac{\Delta E}{m} = L - p \left(\frac{1}{\rho_{\text{水蒸气}}} - \frac{1}{\rho_{\text{水}}} \right) = 2.09 \times 10^6 \text{ J/kg}.$$

5.4 Carnot循环

[循环过程] 系统经一系列变化状态过程后回到原来状态的过程称为**热力学循环过程**.

(1)示意图:



(2)特征: $\Delta E = 0$.

(3)由热力学第一定律: $Q = W$.

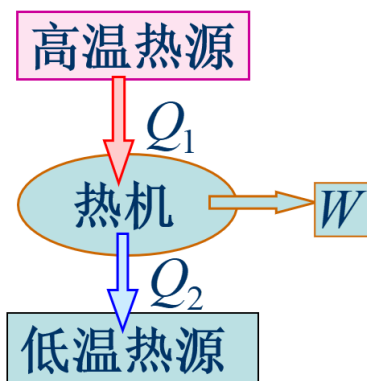
(4)设总吸热为 Q_1 , 总放热(的绝对值)为 Q_2 , 则净功 $W = Q_1 - Q_2 = Q$, 其中 Q 为净吸热.

①热机(正循环): $W > 0$.

②制冷机(逆循环): $W < 0$.

[热机效率]

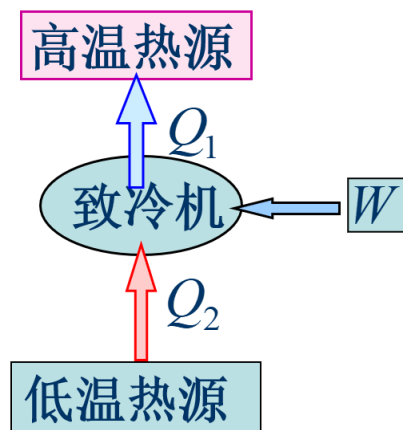
(1)热机示意图:



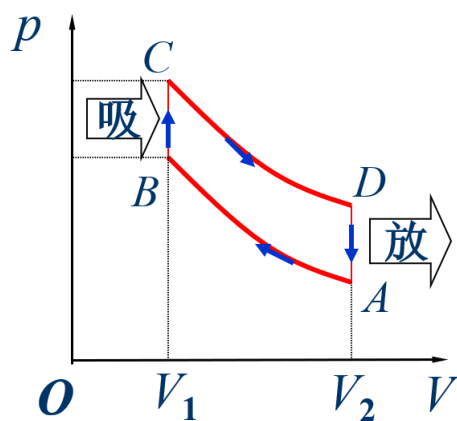
$$(2) \text{热机效率 } \eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}.$$

[致冷系数]

(1)致冷机示意图:



$$(2) \text{致冷系数 } e = \frac{Q_2}{|W|} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}.$$

[例5.4.1] 求如下图所示的循环过程的循环效率,其中 AB 和 CD 是绝热过程.

$$[\text{解}] \text{ 因 } DA \text{ 和 } BC \text{ 是等体过程, 则 } \eta = 1 - \frac{|Q_{DA}|}{Q_{BC}} = 1 - \frac{C_V(T_D - T_A)}{C_V(T_C - T_B)} = 1 - \frac{T_D - T_A}{T_C - T_B}.$$

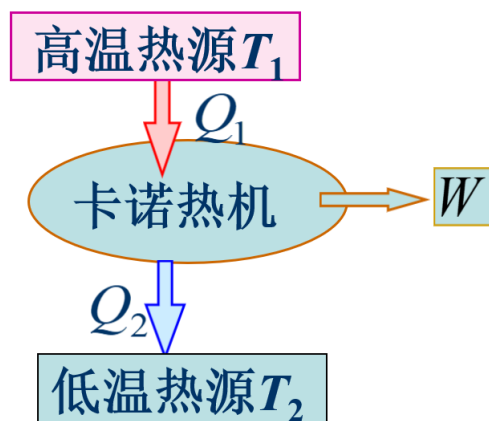
$$\text{因 } AB \text{ 和 } CD \text{ 是绝热过程, 则 } \frac{T_B}{T_A} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}, \frac{T_C}{T_D} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}, \text{ 进而 } \frac{T_B}{T_A} = \frac{T_C}{T_D}.$$

$$\text{故 } \eta = 1 - \frac{T_D - T_A}{T_C - T_B} = 1 - \frac{T_A}{T_B} = 1 - \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1}.$$

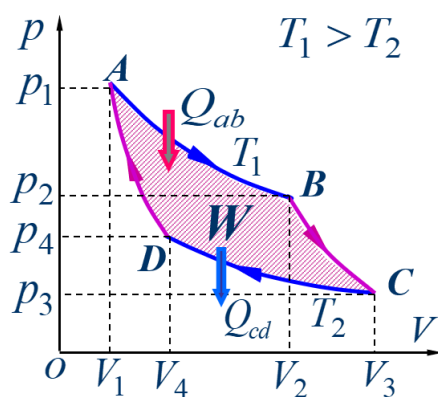
[Carnot循环] Carnot循环由两个准静态等温过程和两个准静态绝热过程组成.

(1)Carnot热机(Carnot正循环)

①Carnot热机示意图:



②Carnot正循环示意图:



(i) AB : 等温膨胀, 吸热 $Q_1 = Q_{AB} = \nu RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$.

(ii) BC : 绝热膨胀, $T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}$.

(iii) CD : 等温压缩, 放热 $Q_2 = |Q_{CD}| = \nu RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$.

(iv) DA : 绝热压缩, $T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}$.

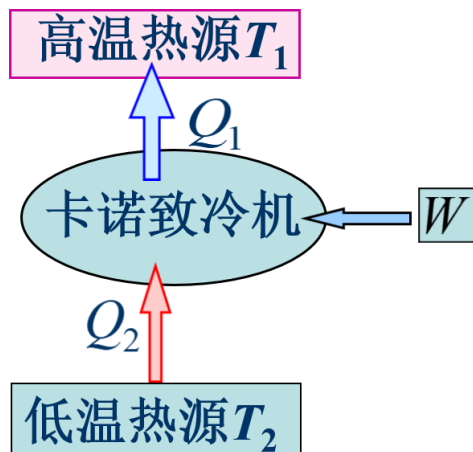
(v) $\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$.

(vi) 热机效率 $\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \cdot \frac{\ln \frac{V_3}{V_4}}{\ln \frac{V_2}{V_1}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$.

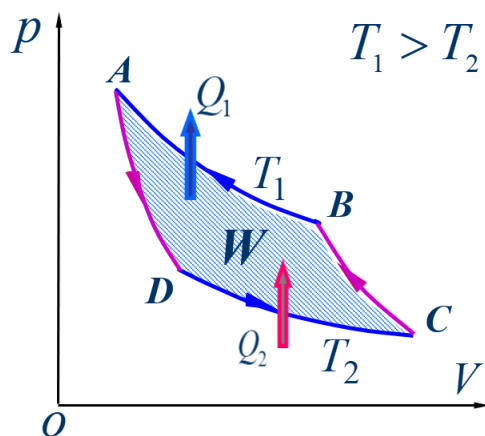
③Carnot热机效率与工作物质无关,只与两热源的温度有关,两热源温差越大,Carnot循环效率越高.

(2) Carnot致冷机(Carnot逆循环)

① Carnot致冷机示意图:

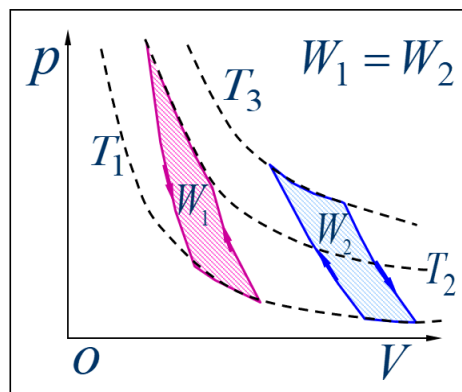
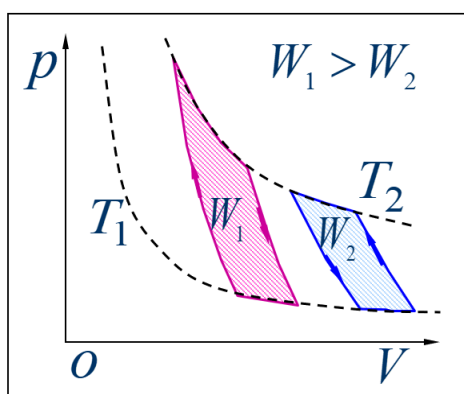


② Carnot逆循环示意图:



$$\text{制冷系数 } e = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}.$$

[例5.4.2] 比较下图种两个Carnot循环的效率.

[解] (1) $\eta_1 = \eta_2$.(2) $\eta_1 < \eta_2$.

[例5.4.3] 一电冰箱放在室温 20°C 的房间里,冰箱储藏柜中的温度维持在 5°C .现每天有 $2 \times 10^7 \text{ J}$ 的热量从房间传入冰箱.设 5°C 到 20°C 之间运转冰箱的致冷系数是Carnot致冷机的致冷系数的55%.为维持冰箱内温度不变,求外界每天需做多少功,功率为多少.

$$\text{[解]} e = e_{\text{Carnot}} \times 55\% = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \times 0.55 = 10.2.$$

设从房间传入冰箱的热量为 Q' ,则热平衡时,有 $Q_2 = Q'$.

$$\text{因 } e = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}, \text{ 则 } Q_1 = \frac{e + 1}{e} Q_2 = \frac{e + 1}{e} Q' = 2.2 \times 10^7 \text{ J}.$$

$$\text{做功 } W = Q_1 - Q_2 = Q_1 - Q' = 2 \times 10^6 \text{ J}, \text{ 功率 } P = \frac{W}{t} = \frac{2 \times 10^6}{24 \times 3600} \text{ W} = 23 \text{ W}.$$

5.5 热力学第二定律与Carnot定律

[可逆过程与不可逆过程]

(1)可逆过程:在系统状态变化过程中,若逆过程能重复正过程的每一状态,且不引起其他变化,则称这样的过程为**可逆过程**.

[注] 准静态无摩擦过程可视为可逆过程.

(2)不可逆过程:在不引起其他变化的条件下,不能使逆过程重复正过程的每一状态,或虽能重复但会引起其他变化,则称这样的过程为**不可逆过程**.

[注] 非准静态过程是不可逆过程.

(3)可逆过程的条件:是准静态过程(无限缓慢的过程),且无摩擦力、粘滞力或其它耗散力做功,无能量耗散.

[热力学第二定律]

(1)提出的原因:

①热力学第一定律无法说明功热转换的条件.

②热力学第一定律无法说明热传导的方向性、气体自由膨胀的不可逆性问题.

(2)**[热力学第二定律的Kelvins表述]** 不可能制造这样一种循环工作的热机,它只使单一热源冷却来做功,而不放出热量给其他物体,或不使外界发生任何变化.

[注] ①等温膨胀过程从单一热源吸热做功,且不放出热量给其他物体,但它非循环过程.

②Carnot循环是循环过程,但需两个热源,且使外界发生变化.

(3)**[热力学第二定律的Clausius表述]** 不可能将热量从低温物体自动传到高温物体而不引起外界变化.

(4)说明:

①热力学第二定律是大量实验和经验的总结.

②热力学第二定律的Kelvins表述与Clausius表述等价.

③热力学第二定律反映自然界过程进行的方向性.

(5)热力学第二定律的实质:自然界中与热现象有关的实际宏观过程不可逆.

①热功转换:

(i)功可完全转化为热,但热不可完全转化为功.

(ii)有序会自发地变为无序.

②热传导:高温物体会自发地传热给低温物体,但低温物体不会自发地传热给高温物体.

③非均匀、非平衡的状态会自发地变为均匀、平衡的状态.

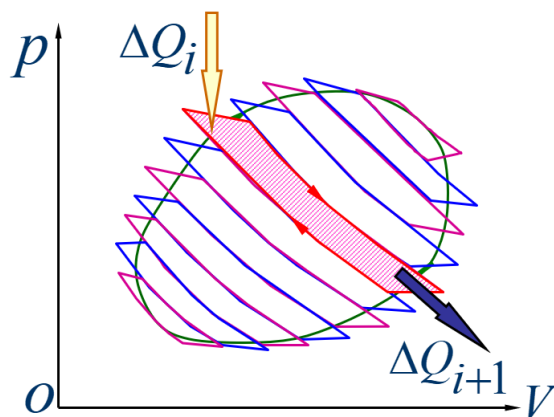
[Carnot定理]

(1)在相同高温热源和低温热源间工作的任意工作物质的可逆机效率相等.

(2)在相同高温热源和低温热源间工作的不可逆机的效率不大于可逆机的效率.

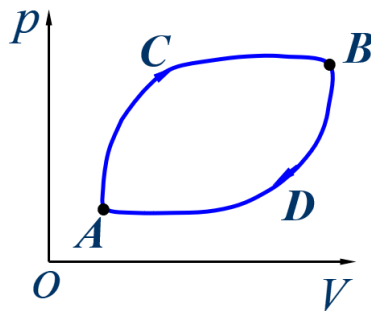
对Carnot热机,热机效率 $\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}$,当热机为不可逆机时取<,为可逆机时取=.**5.6 熵****[热温比]** 等温过程中吸收或放出的热量 Q 与热源温度 T 之比 $\frac{Q}{T}$ 称为**热温比**.(1)对可逆Carnot循环,有 $\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$,则热温比 $\frac{Q_1}{T_1} = \frac{|Q_2|}{T_2}$,进而 $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$,即可逆Carnot循环中热温比之和为0.

(2)任一可逆循环可视为由若干个可逆Carnot循环组成.

如上图,考察一个微小的可逆Carnot循环,它满足 $\frac{\Delta Q_i}{T_i} + \frac{\Delta Q_{i+1}}{T_{i+1}} = 0$.对所有微小的循环求和得: $\sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_i} = 0$.令 $i \rightarrow \infty$ 得: $\oint \frac{dQ}{T} = 0$.

故任一可逆循环过程的热温比之和都为0.

(3)考察如下图所示的可逆循环过程:



$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_{ACB} \frac{dQ}{T} + \int_{BDA} \frac{dQ}{T} = 0,$$

$$\text{则可逆过程满足: } \int_{BDA} \frac{dQ}{T} = - \int_{ADB} \frac{dQ}{T}, \int_{ACB} \frac{dQ}{T} = \int_{ADB} \frac{dQ}{T}.$$

[熵] 可逆过程中,系统从状态A变化到状态B,其热温比的积分只取决于始末状态,与过程无关,则热温比的积分是一个态函数的增量,称该态函数为**熵**,用符号 S 表示,单位为J/K.

(1)物理意义:热力学系统从初态A变化到末态B时,系统熵的增量等于A与B间任一可逆过程的热温比 $\frac{dQ}{T}$ 的积分.

$$(2) \textcircled{1} \text{可逆过程: } S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T}.$$

$$\textcircled{2} \text{无限小可逆过程: } dS = \frac{dQ}{T}.$$

(3)熵变的计算:

①因熵是态函数,与过程无关,则可假设两平衡态间的任一可逆过程来计算熵变.

②系统分为几个部分时,系统的熵变等于各部分的熵变之和.

[例5.6.1] 将质量为0.3 kg、温度为90 °C的水与质量为0.7 kg、温度为20 °C的水混合,求达到平衡状态时水的熵变. 假设系统与外界无能量传递.水的定压比热容 $c_p = 4.18 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

[解] 混合是不可逆的等压过程,为求熵变,可假设一可逆的等压混合过程.

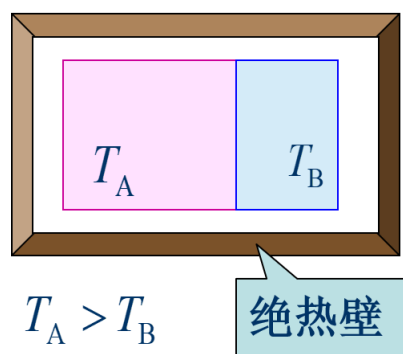
设平衡时水温 T' .由能量守恒: $(0.3 \text{ kg}) \cdot c_p \cdot (363 \text{ K} - T') = (0.7 \text{ kg}) \cdot c_p \cdot (T' - 293 \text{ K})$,解得 $T' = 314 \text{ K}$.

$$\Delta S_1 = \int \frac{dQ}{T} = m_1 c_p \int_{T_1}^{T'} \frac{dT}{T} = m_1 c_p \ln \frac{T'}{T_1} = -182 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

$$\Delta S_2 = \int \frac{dQ}{T} = m_2 c_p \int_{T_2}^{T'} \frac{dT}{T} = m_2 c_p \ln \frac{T'}{T_2} = 203 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 21 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

[例5.6.2] 如下图,设在微小时间 Δt 内从物体 A 传到物体 B 的热量为 ΔQ ,求热传导过程中的熵变.



[解] $\Delta S_A = \frac{-\Delta Q}{T_A}$, $\Delta S_B = \frac{\Delta Q}{T_B}$, 则 $\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = \Delta Q \left(\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_A} \right) > 0$.

[熵增原理] 孤立系统中的熵不减,即 $\Delta S \geq 0$,其中:

①对孤立系统中的不可逆过程,有 $\Delta S > 0$.如平衡态 A 经可逆过程到平衡态 B .

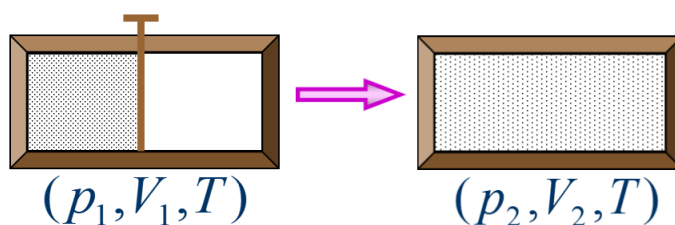
②对孤立系统中的可逆过程,有 $\Delta S = 0$.如非平衡态 A 经不可逆的自发过程到平衡态 B .

(1)成立条件:孤立系统或绝热过程.

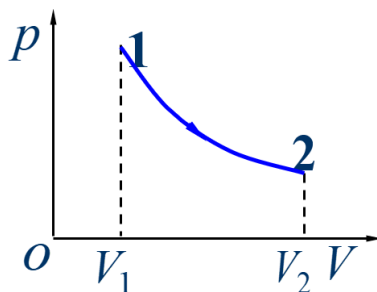
(2)应用:判断自发过程的进行方向.

(3)热力学第二定律可表述为:一切自发过程总向着熵增方向进行.

[例5.6.3] 求证:理想气体绝热自由膨胀过程不可逆.



[证] 因 $Q = 0$, $W = 0$,由热力学第一定律: $\Delta E = 0$,进而 $\Delta T = 0$.



$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_{V_1}^{V_2} \nu R \frac{dV}{V} = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} > 0, \text{故不可逆.}$$

