

NO. 11 - 2

第十三章 热力学基础(4)

2016 - 11 - 29

判断对错：

- (1) 不可逆过程是指不能沿反方向进行的热力学过程 ☒
- (2) 可逆过程一定是准静态过程 ☒
- (3) 准静态过程一定是可逆过程； ☒
- (4) $p-V$ 图只能表示可逆过程，不可逆过程不能在 $p-V$ 图中表示； ☒
- (5) 卡诺循环是可逆循环； ☒

判断对错：

- (6) 可逆热机的效率大于不可逆热机的效率； ☒
- (7) 热力学第二定律表明：做功可以完全转化为热量，但热量不能完全转化为功； ☒
- (8) 热力学第二定律表明：热量不能从低温物体传给高温物体。 ☒

内容纲要

一、熵、熵增加原理

二、“热力学基础”习题讨论

问题：

六、熵 熵增加原理



问题:

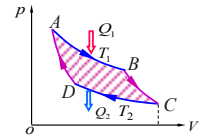
自然界实际热力学过程的初态和末态存在某种性质的不同, 这种性质只由系统所处的状态决定, 与过程无关!

六、熵 熵增加原理

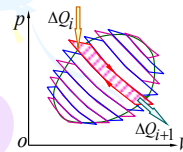
1. 熵

(1) 卡诺循环

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$



(2) 推广至: 任一可逆循环



$$\sum_{i=1}^{2n} \frac{\Delta Q_i}{T_i} = 0$$

Clausius等式

当 $n \rightarrow \infty$ 时, 则 $\oint \frac{dQ}{T} = 0$

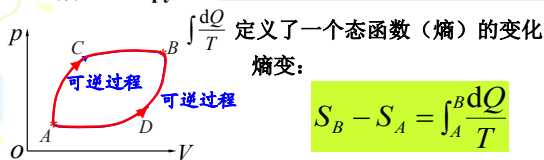
说明: 系统经过任一可逆循环过程一周后, 热温比之和为零。

六、熵 熵增加原理

1. 熵

(3) 熵 (entropy)

1923.5.25, Plank访问中央大学, 物理系主任 胡刚复教授翻译



熵变:

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

→ 熵是广延量, 即系统总的熵 (变) 是各部分熵 (变) 之和;

→ 上述熵变的计算公式 **只能用于可逆过程!**

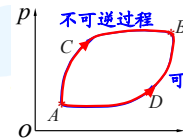
六、熵 熵增加原理

1. 熵

如何计算不可逆过程的熵变呢?

根据卡诺定理, 对于不可逆卡诺循环: $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0$

对于不可逆循环



由Clausius不等式 $\oint \frac{dQ}{T} < 0$

$$S_B - S_A > \int_{ACB(\text{不可逆})} \frac{dQ}{T}$$

设计一个可逆过程, 使其初、末态与不可逆过程相同, 则实际不可逆过程的熵变等于假设的可逆过程的熵变!

$$S_B - S_A = \int_{ADB(\text{可逆})} \frac{dQ}{T}$$

六、熵 熵增加原理

2. 热力学第二定律的熵表述

$$S_B - S_A \geq \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

→ “>” 对应不可逆过程, “=” 对应可逆过程;

3. 熵增加原理 孤立系统中的熵永不减少: $\Delta S \geq 0$

→ 若是可逆过程, $\Delta S = 0$; 若是不可逆过程, $\Delta S > 0$

→ 若非孤立系统, 也可能出现 $\Delta S < 0$ 。但只要适当将系统同与之作用的外界划分为更大的系统, 总可以得到孤立系统, 从而满足熵增加原理。

→ 熵增原理是热力学第二定律在孤立系统中的体现。

→ 热力学第二定律亦可表述为: 孤立系统的一切自发过程总是向着熵增加的方向进行;

六、熵 熵增加原理

4. 热力学熵 (克劳修斯熵) 的物理内涵

借助一低温热源 T_0 , 构造两台热机

$$W_A = \Delta Q \left(1 - \frac{T_0}{T_A} \right) \quad W_B = \Delta Q \left(1 - \frac{T_0}{T_B} \right)$$

$$T_A > T_B \Rightarrow W_A > W_B$$

相同热量在高温热源 (T_A) 做的有用功比在低温热源 (T_B) 大

$$T_A > T_B > T_0$$

能量退化: $E_d = W_A - W_B = \Delta Q T_0 \left(\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_A} \right)$

废能 $E_d = T_0 \Delta S$ 熵增

→ 熵增是能量品质退降的度量!

→ 热力学第二定律亦可表述为: 能量向不可利用度越来越大的方向转化。

例1 气体的绝热自由膨胀

设一绝热容器体积为 V_2 ，用隔板分为AB两部分，A室装有 ν mol 的气体，初温为 T ，体积为 V_1 ，B室为真空。现迅速抽去隔板，使气体充满整个容器，求气体的熵变。

分析：

熵是态函数，与过程无关！因此，可在两平衡态之间假设任一可逆等温过程，从而可计算熵变。

$$\Delta S = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$$

例2 不同温度的液体混合前后的熵变

质量为 0.30 kg、温度为 90°C 的水，与质量为 0.70 kg、温度为 20°C 的水混合后，最后达到平衡状态。试求水的熵变。设整个系统与外界间无能量传递。

$$c_p = 4.18 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

分析：

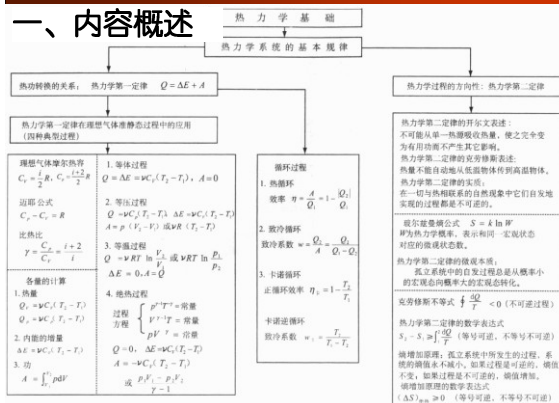
■ 熵是广延量，系统的熵变等于各部分的熵变之和。

■ 设高（低）温水分别经过可逆的等压降（升）温过程。

$$m_1 c_p (T_1 - T) = m_2 c_p (T - T_2) \quad T = 314 \text{ K}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = m_1 c_p \ln \frac{T}{T_1} + m_2 c_p \ln \frac{T}{T_2} = 21 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

一、内容概述



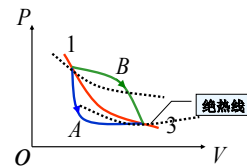
1. 准静态过程和可逆过程是热力学理论中的两个理想过程，

(1) 准静态过程是否一定是可逆过程？

(2) 可逆过程是否一定是准静态过程？

2. “若一系统从某一初态分别沿可逆过程和不可逆过程到达同一末态，则不可逆过程熵变大于可逆过程的熵变。”此话正确吗？

3. 分别讨论图中理想气体在 $1 \rightarrow A \rightarrow 3$ 过程和 $1 \rightarrow B \rightarrow 3$ 过程中的 ΔE 、 W 和 Q 的正负。



$$W_{1A3} > 0$$

$$\Delta E_{1A3} < 0$$

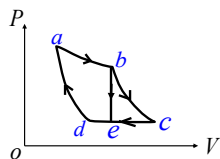
$$Q_{1A3} < 0$$

$$W_{1B3} > 0$$

$$\Delta E_{1B3} < 0$$

$$Q_{1B3} > 0$$

4. 如图所示, 已知ab为等温过程, da和bc为绝热过程, 试判断abcda和abeda两个循环过程哪个效率高?



$$\eta_{abcda} > \eta_{abeda}$$

5. 一定质量的理想气体经过任一热力学过程, 若状态从 (p_1, V_1, T_1) 变为 (p_2, V_2, T_2) , 则其熵增加公式可以写成 $\Delta S = S_2 - S_1$

$$= \nu C_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

试证明之, 并由此一般公式推导出等温过程和等体过程的熵增加公式。

三、选择题

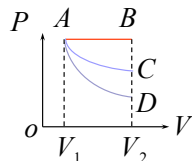
选1 对于理想气体系统来说, 在下列过程中, 哪个过程系统所吸收的热量、内能的增量和对外所作的功三者均为负值:

- (A) 等容降压过程 (B) 等温膨胀过程
(C) 绝热膨胀过程 (D) 等压压缩过程

三、选择题

选2 一定量的理想气体从体积 V_1 膨胀到体积 V_2 分别经历的过程是: AB 等压过程; AC 等温过程; AD 绝热过程, 其中吸热最多的过程。

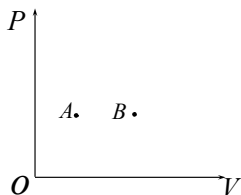
- (A) 是 AB;
(B) 是 AC;
(C) 是 AD;
(D) 既是 AB 也是 AC, 两过程吸热一样多。



三、选择题

选2 一定量的理想气体从状态 A 到经过任意过程变到状态 B, 则系统必有 ()

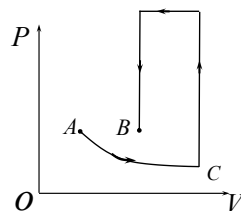
- (A) 对外做正功;
(B) 内能增加;
(C) 从外界吸收热量



三、选择题

选2 一定量的理想气体从状态 A 到经过任意过程变到状态 B, 则系统必有 ()

- (A) 对外做正功;
(B) 内能增加;
(C) 从外界吸收热量



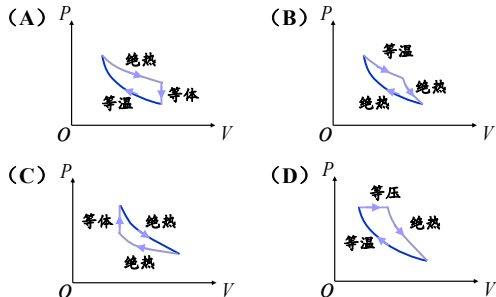
三、选择题

选3. 根据热力学第二定律 ()

- (A) 自然界中的一切自发过程都是不可逆的
 (B) 不可逆过程就是不能向相反方向进行的过程
 (C) 热量可以从高温物体传到低温物体, 但不能从低温物体传到高温物体
 (D) 任何过程总是沿着熵增加的方向进行。

三、选择题

选4. 有人想象了如下图所示的四个理想气体的循环过程, 则在理论上可以实现的是 ()



四、计算题

1. 已知: 一气缸如图, A, B 内各有 1mol 理想气体 N_2 ($C_{V,m} = \frac{5}{2}R$). $V_A = V_B$, $T_A = T_B$. 有 335J 的热量缓慢地传给气缸, 活塞上方的压强始终是 1atm (忽略导热板的吸热, 活塞重量及摩擦).

- 求: (1) A, B 两部分温度的增量及净吸的热量.
 (2) 若导热隔板换成可自由滑动的绝热隔板, 再求第 (1) 问中的各量。

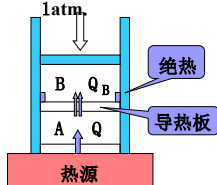
$$(1) \Delta T_A = \Delta T_B = 6.72 \text{ K}$$

$$Q_A = 139.61 \text{ J}$$

$$Q_B = 195.39 \text{ J}$$

$$(2) \Delta T_A = 11.52 \text{ K} \quad \Delta T_B = 0$$

$$Q_A = 335 \text{ J} \quad Q_B = 0$$



四、计算题

2. 孤立系统中含有 $m_1 = 0.5 \text{ kg}$, $T_1 = 276 \text{ K}$ 的水和 $m_2 = 0.01 \text{ kg}$, $T_2 = 273 \text{ K}$ 的冰, 混合后冰全部融化。

求 (1) 达到平衡时的温度;

(2) 系统的熵变。

(已知水的比热容为 $c = 4.18 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 冰的融解热为 $L = 334 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$)

$$(1) T = 274.37 \text{ K}$$

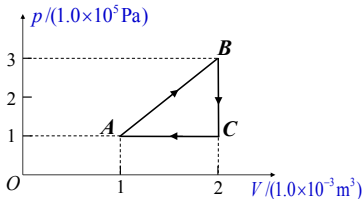
$$(2) \Delta S = 0.06 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

自测题

一定量的单原子分子理想气体 ($C_{V,m} = \frac{3}{2}R$), 从初态 A 出发, 沿图示直线过程变到另一个状态 B, 又经过等容、等压两个过程回到状态 A。

(1) 求 A→B, B→C, C→A 各过程中系统对外所作的功 W, 内能的增量 ΔE 以及吸收的热量 Q。

(2) 整个循环过程中系统对外所作的总功以及从外界吸收的总热量。(3) 工作于该循环的机器的效率。

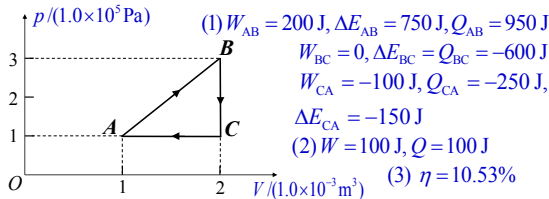


自测题

一定量的单原子分子理想气体 ($C_{V,m} = \frac{3}{2}R$), 从初态 A 出发, 沿图示直线过程变到另一个状态 B, 又经过等容、等压两个过程回到状态 A。

(1) 求 A→B, B→C, C→A 各过程中系统对外所作的功 W, 内能的增量 ΔE 以及吸收的热量 Q。

(2) 整个循环过程中系统对外所作的总功以及从外界吸收的总热量。(3) 工作于该循环的机器的效率。



$$(1) W_{AB} = 200 \text{ J}, \Delta E_{AB} = 750 \text{ J}, Q_{AB} = 950 \text{ J}$$

$$W_{BC} = 0, \Delta E_{BC} = Q_{BC} = -600 \text{ J}$$

$$W_{CA} = -100 \text{ J}, Q_{CA} = -250 \text{ J}$$

$$\Delta E_{CA} = -150 \text{ J}$$

$$(2) W = 100 \text{ J}, Q = 100 \text{ J}$$

$$(3) \eta = 10.53\%$$

今日作业

13 — 36, 37, 38, 13, 20