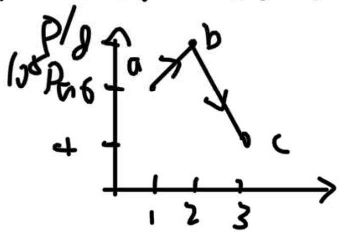
HW 11

1, 2, 7, 8, 9, 11.

1. 设有1 mol 理想氧气经历下图的过程由a经b到c，求在此过程中，气体对外做的功，吸收的热以及熵变。



解：$A = \int_{V_1}^{V_2} p\,dV$

$$= \frac{(6+8)\times10^5\times 2\times10^{-3}}{2} + \frac{(8+4)\times10^5\times 1\times10^{-3}}{2}$$

$$= 700 + 600 = 1300\ \text{J}.$$

$$T_1 = \frac{p_1V_1}{nR} = \frac{6\times10^5\times1\times10^{-3}}{8.31}$$

$$T_2 = \frac{p_2V_2}{nR} = \frac{4\times10^5\times3\times10^{-3}}{8.31},$$

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta W$$

$$= \frac{5}{2}\times8.31\times\frac{6\times10^2}{8.31} + 1300 = 1500+1300 = 2800\ \text{J},$$

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} = \frac{5}{2}\times8.31\times\ln2 + 8.31\times\ln3 = 23.5\ \text{J K}^{-1}$$

=

2. 求在一个大气压下30g，$-40°C$的冰变为$100°C$蒸汽时的熵变。

$C_{冰} = 2.1\ \text{J g}^{-1}\text{K}^{-1}$，$C_{水} = 4.2\ \text{J g}^{-1}\text{K}^{-1}$

1atm下 冰的熔化热 $\lambda = 334\ \text{J g}^{-1}$，
水的汽化热 $L = 2260\ \text{J g}^{-1}$.

解：$\Delta S = \Delta S_{-40°C\to0°C} + \Delta S_{(熔化)} + \Delta S_{0°C\to100°C} + \Delta S_{汽化}$

$= 30\times2.1\times\ln\frac{273}{233} + \frac{30\times334}{273} + 30\times4.2\times\ln\frac{373}{273} + \frac{30\times2260}{373}$

$= 268\ \mathrm{J\,K^{-1}}$.

7.(1) 1kg，0°C的水放到100°C的恒温热库上，最后达到平衡，求这一过程引起水和恒温热库所组成的系统的熵变，是增加还是减少？

(2). 如果把1kg，0°C的水，先放到50°C恒温热库上，使之达到平衡，然后再把它移到100°C的恒温热库上，使之达到平衡，求这一过程引起的整个系统的熵变，并与(1)比较。

解(1). 水的熵变：

$\Delta S_{水} = \int\frac{dQ}{T} = 4.18\times1000\times\ln\frac{373}{273} = 1305\ \mathrm{J\,K^{-1}}$

热库的熵变：

$\Delta S_{热库} = -\frac{4.18\times1000\times100}{373} = -1120$，$\Delta S = 1305-1120 = 185\ \mathrm{J\,K^{-1}} > 0$. 熵增.

(2). 水的熵变同上。

50°C热库的熵变：$\Delta S_{50°C} = \frac{4.18\times1000\times50}{323} = -647\ \mathrm{J\,K^{-1}}$

100°C ……：$\Delta S_{100°C} = -\frac{4.18\times1000\times50}{373} = -560\ \mathrm{J\,K^{-1}}$

$\Delta S = 1305 - 647 - 560 = 98\ \mathrm{J\,K^{-1}}$.

在此.虽仍有熵增，但比只用一个为少。若使用无穷多个中间热库，热库熵减 $\int_{273}^{373}\frac{4.18\times1000\,dT}{T} = -1305\ \mathrm{J\,K^{-1}}$，熵变为零，过程可逆。

8. 一金属筒内，放有2.5kg水，和0.7kg冰，温度为0°C而处于平衡态。

(1). 今将金属筒置于比0°C稍有不同的房间内，使筒内达到水和冰质量相等的平衡态。求在此过程中冰水混合物的熵变，以及它和房间的整个熵变。

(2). 现将筒再放到温度100°C的恒温箱内，使筒内的冰水混合物状态复原。求此过程中，冰水混合物的熵变以及它和恒温箱的熵变。

解：(1) 冰水混合物的熵变：

就是0.9kg水凝结成冰的熵减。

$$\Delta S = -\frac{334 \times 900}{273} = -1101\ \mathrm{J\,K^{-1}}$$

房间的熵变计算形式上与上式相同，故整体的熵变为零。

(2). 相当于把0.9kg的冰熔化。

冰水混合物熵变为 $1101\ \mathrm{J\,K^{-1}}$

房间熵变 $-\frac{334 \times 900}{373} = -806\ \mathrm{J\,K^{-1}}$

整体熵变 $= 1101 - 806 = 295\ \mathrm{J\,K^{-1}}$

9. 一理想气体开始处于 $T_1 = 300K$，$p_1 = 3\,atm$，$V_1 = 4m^3$ 的平衡态。

该气体等温地膨胀到体积为 $16m^3$，接着经过一等体过程达到某一压强，从这个压强再经一绝热压缩就可使气体回到它的初态。设全部过程可逆。

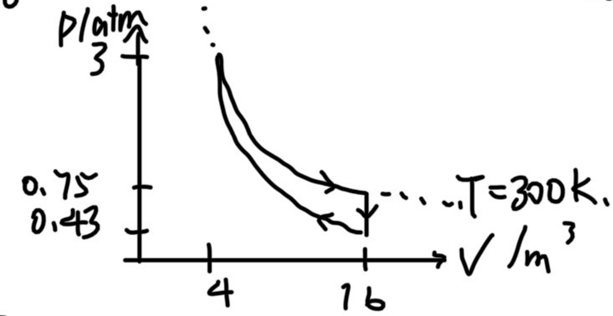
(1). 在 $p-V$ 图上画出上述循环过程。

(2). 计算每段过程和循环过程气体做功和其熵变，取 $\gamma = 1.4$。

解：等体过程压强终值，必然是绝热过程压强初值，为 $p=\frac{3\times4^{1.4}}{16^{1.4}}=\frac{3}{4^{1.4}}=0.43\,\text{atm}$.

等体过程压强初值，是等温过程压强终值，

$p=\frac{3\times4}{16}=0.75\,\text{atm}$. 因此有



(2) 气体摩尔数 $n=\frac{3.039\times10^5\times4}{8.31\times300}=487\,\text{mol}$.

等温过程做功：

$$\int_4^{16} p\,dV = 487\times8.31\times300\times\ln4 = 1.69\times10^6\,\text{J}.$$

等容过程做功为零。

绝热过程做功：

$$pV^\gamma = nRTV^{\gamma-1}=C,\quad C=487\times8.31\times300\times4^{0.4} = 2.11\times10^6$$

做的功：

$$\int_{16}^{4} p\,dV = \int_{16}^{4}\frac{2.11\times10^6\,dV}{V^\gamma} = -\frac{2.11\times10^6}{0.4}V^{-0.4}\Big|_{16}^{4}$$

$$= -5.28\times10^6\left(4^{-0.4}-16^{-0.4}\right)$$

$$= -1.29\times10^6\,\text{J}$$，整体体积功 $=4\times10^5\,\text{J}$.

等温过程熵变：

$$S=\int\frac{dQ}{T}=\int\frac{dW}{T}=\frac{1.69\times10^6}{300}=5633\,\text{J K}^{-1}.$$

等容过程熵变：

$$S=\int\frac{dQ}{T}=\int\frac{dU}{T}=\int_{300}^{T_f}\frac{487\times\frac{8.31}{1.4-1}\,dT}{T}$$

而等容过程温度终值

$$T_f = \frac{p_f}{p_i}\cdot T_i = \frac{0.43}{0.75}\cdot 300 = 172\ K.$$

$$S = \frac{487\times 8.31}{0.4}\ln\frac{172}{300} = -5628\ J\,K^{-1}.$$

绝热过程，熵变为零，显然整体熵变 $\Delta S \approx 5\ J\,K^{-1}$，

但考虑到有精度限制，故 $\Delta S \approx 0\ J\,K^{-1}$.

11. 两个绝热容器各装有 ν mol 同种理想气体。

最初两容器互相隔绝，但温度相同，压强分别为 p_1, p_2。

使两容器接通，气体达平衡态。

证明这过程引起的整个系统熵变为

$$\Delta S = \nu R \ln\frac{(p_1+p_2)^2}{4p_1p_2}.$$

证明：

整体而言，容器绝热且对外不做功，故内能不变：

$$2\cdot\frac{i}{2}\nu RT_i = \frac{i}{2}(2\nu)RT_f \Rightarrow T_f = T_i.$$

设 p_1 部分初始体积为 V_i，体积终值为 V_f，

容器容量 V_c，则

$$p_1V_i = \nu RT = p_2(V_c - V_i),$$

$$p_fV_c = 2\nu RT.$$

$$V_i = \frac{\nu RT}{p_1},$$

$$\Downarrow \qquad V_c = \frac{\nu RT}{p_2} + V_i.$$

$$p_f = \frac{2\nu RT}{V_c} = \frac{2\nu RT}{\nu RT\left(\frac{1}{p_1}+\frac{1}{p_2}\right)} = \frac{2p_1p_2}{p_1+p_2}.$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

（可认为两部分气体调整至相同状态后混合，只有调整过程才对熵有影响）

$$= \int \frac{dQ_1}{T} + \int \frac{dQ_2}{T}$$

$$= \frac{1}{T}\int (dW_1 + dW_2)$$

$$= \frac{1}{T}\cdot \nu RT \int \left(\frac{dV_{(p_1\text{侧})}}{V_{(p_1\text{侧})}} + \frac{dV_{(p_2\text{侧})}}{V_{(p_2\text{侧})}} \right)$$

$$= \nu R \left(\ln \frac{V_2}{V_1} + \ln \frac{V_c - V_2}{V_c - V_1} \right).$$

$$= \nu R \ln \frac{p_1p_2}{p_f^2} = \nu R \ln \frac{p_1p_2(p_1+p_2)^2}{4p_1^2p_2^2}$$

$$= \nu R \ln \frac{(p_1+p_2)^2}{4p_1p_2} \quad \boxtimes.$$

且 $(p_1+p_2)^2 - 4p_1p_2 = p_1^2 - 2p_1p_2 + p_2^2$

$= (p_1-p_2)^2$，

当 $p_1 \neq p_2$ 时 $\Delta S > 0$.