

## 第19章 热力学第二定律

### § 19.1 自然过程的方向

### § 19.2 不可逆性的相互依存

### § 19.3 热力学第二定律及其微观意义

### § 19.4 热力学概率与自然过程的方向

### § 19.5 玻耳兹曼公式与熵增加原理

### § 19.6 可逆过程

### § 19.7 克劳修斯熵公式

### § 19.8 用克劳修斯熵公式计算熵变

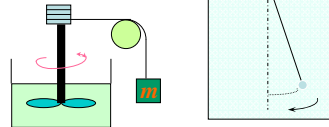
### § 19.9 熵图

### § 19.10 熵和能量退降

## § 19.1 自然过程的方向

- 只满足能量守恒的过程一定能实现吗？

- 功热转换



通过摩擦而使功变热的过程是**不可逆**的；  
或，热**不能自动**转化为功；  
或，**唯一效果**是热全部变成功的过程是不可能的。

功热转换过程具有方向性

### ◆热传导

热量由高温物体传向低温物体的过程是**不可逆**的；  
或，热量不能**自动地**由低温物体传向高温物体

### ◆气体的绝热自由膨胀



气体向真空中绝热自由膨胀的过程是**不可逆**的

### ◆非平衡态到平衡态的过程是**不可逆**的

不可逆的  $\longleftrightarrow$  不能自动地发生

- 一切与热现象有关的实际宏观过程都是**不可逆**的

## § 19.2~19.3 不可逆性的相互依存 热力学第二定律

### 一、热力学第二定律

与热现象有关的宏观过程的不可逆性  $\longleftrightarrow$  宏观过程的方向性

自然宏观过程按一定方向进行的规律 就是 **热力学第二定律**

**开尔文表述**：不可能制造出这样一种循环工作的热机，它只从单一热源吸收热量对外做功而不产生其它影响。

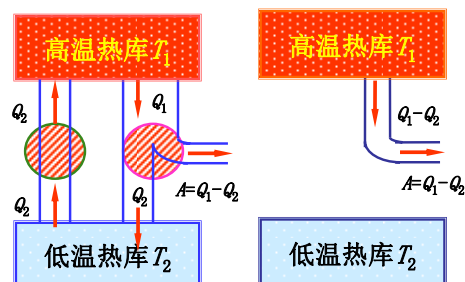
(其 **唯一效果** 是热全部变成功的过程是不可能的)

**克劳修斯表述**：不可能把热量从低温物体传到高温物体而不引起外界的变化

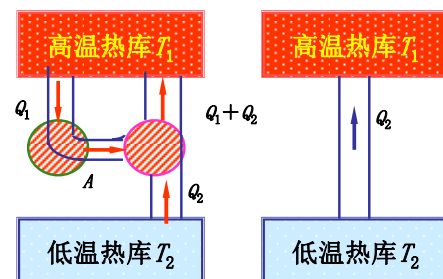
(热量不能 **自动地** 由低温物体传向高温物体)

## 二、两种表述的等价性

热力学第二定律的各种表述实质上是等效的。



1. 违背了热力学第二定律的克劳修斯叙述，也就违背了开尔文叙述。

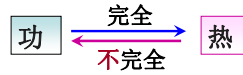


2. 违背了热力学第二定律的开尔文叙述，也就违背了克劳修斯叙述。

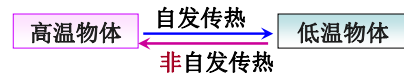
◆ 热力学第二定律的实质

自然界一切与热现象有关的实际宏观过程都是不可逆的。

➤ 功热转换



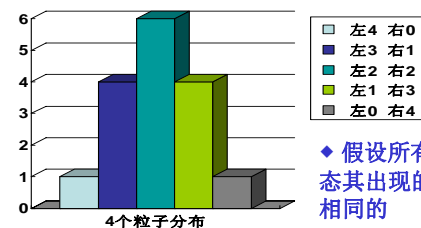
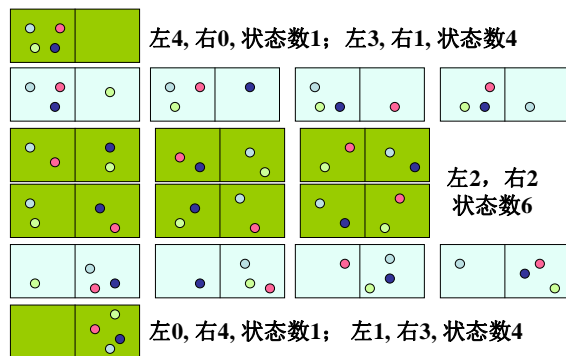
➤ 热传导



§ 19.4 热力学概率与自然过程的方向

平衡态的宏观参量不随时间变化，然而，从微观上来看，它总是从一个微观状态变化到另一个微观状态，只是这些微观状态都对应同一个宏观状态而已。这样看来，系统状态的宏观描述是粗略的

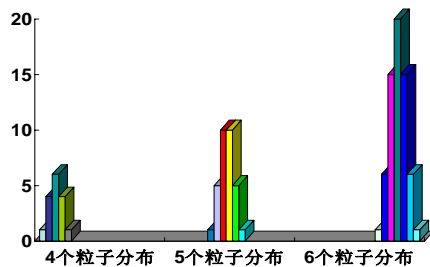
什么是宏观状态所对应微观状态？



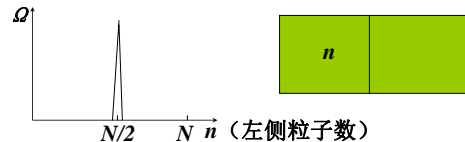
◆ 假设所有的微观状态其出现的可能性是相同的

4粒子情况，总状态数16，左4右0 和 左0右4，几率各为1/16；左3右1 和 左1右3，几率各为4/16；左2右2，几率为6/16。

◆ 对应微观状态数目多的宏观状态其出现的几率最大



$N=10^{23}$ ，微观状态数目用  $\Omega$  表示，则



两侧粒子数相同时， $\Omega$  最大，称为平衡态；但不能保证两侧粒子数总是相同，有些偏离，这叫涨落

通常粒子数目达  $10^{23}$ ，再加上可用速度区分微观状态，或可将盒子再细分(不只是两等份)，这样实际宏观状态它所对应的微观状态数目非常大。无论怎样，微观状态数目最大的宏观状态是平衡态，其它态都是非平衡态，这就是为什么孤立系统总是从非平衡态向平衡态过渡。

定义：任一宏观状态所对应的微观状态数称为该宏观状态的热力学概率，用  $\Omega$  表示

- 1) 对孤立系，在一定条件下的平衡态对应于  $\Omega$  为最大值的宏观态
- 2) 系统总是从  $\Omega$  不是最大值的非平衡态向  $\Omega$  为最大值的平衡态过渡  
——自然过程的方向的微观定量说明
- 3)  $\Omega$  是分子运动无序性的一种量度

#### § 19.5-1 玻耳兹曼熵公式

玻耳兹曼熵公式

非平衡态到平衡态，有序向无序，都是自然过程进行的方向，包含着非平衡态比平衡态更有序，或进一步，宏观状态的有序度或无序度按其所包含的微观状态数目来衡量。因微观状态数目  $\Omega$  太大，玻耳兹曼引入了另一量，熵：

$$S \propto \ln \Omega$$

普朗克定义： $S = k \ln \Omega$  — 玻耳兹曼熵公式 单位 J/K

- 1) 熵是系统状态的函数
- 2) 熵是系统内分子热运动的无序性的一种量度，系统某一状态的熵值越大，它所对应的宏观状态越无序
- 3) 孤立系统总是倾向于熵值最大
- 4) 熵具有可加性

熵是在自然科学和社会科学领域应用最广泛的概念之一

#### § 19.6 可逆过程

##### 一、可逆过程与不可逆过程

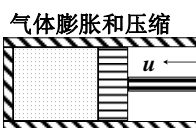
**可逆过程**：系统状态变化过程中，逆过程能重复正过程的每一个状态，且不引起其他变化的过程。

在热力学中，过程可逆与否与系统所经历的中间状态是否为平衡状态有关。

实现的条件：过程无限缓慢，没有耗散力作功。

**不可逆过程**：在不引起其它变化的条件下，不能使逆过程重复正过程的每一个状态的过程。

实际热过程的方向性或不可逆性，如功变热，等**可逆过程**？尽管实际不存在，为了理论上分析实际过程的规律，引入理想化的概念，如同**准静态过程**一样



外界压强总比系统大一无限小量，缓缓压缩；假如，外界压强总比系统小一无限小量，缓缓膨胀

一个过程进行时，如果使外界条件改变一无穷小的量，这个过程就可以反向进行（其结果是系统和外界能同时回到初态），则这个过程就叫做**可逆过程**

#### 讨论：

- a. 自然界中一切自发过程都是不可逆过程。
- b. 不平衡和耗散等因素的存在，是导致过程不可逆的原因，只有当过程中的每一步，系统都无限接近平衡态，而且没有摩擦等耗散因素时，过程才是可逆的。
- c. 不可逆过程并不是不能在反方向进行的过程，而是当逆过程完成后，对外界的影响不能消除。

#### 二、卡诺定理

(1) 在温度为  $T_1$  的高温热源和温度为  $T_2$  的低温热源之间工作的一切**可逆热机**，效率都相等，而与工作物质无关，其效率为：

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

(2) 在温度为  $T_1$  的高温热源和温度为  $T_2$  的低温热源之间工作的一切不可逆热机的效率不可能大于可逆热机的效率。

$$\eta \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

卡诺定理指出了提高热机效率的途径：

- a. 使热机尽量接近可逆机；
- b. 尽量提高两热源的温差。



卡  
诺

## § 19.7-19.8 克劳修斯熵公式与用其计算熵变

### 一、克劳修斯熵公式

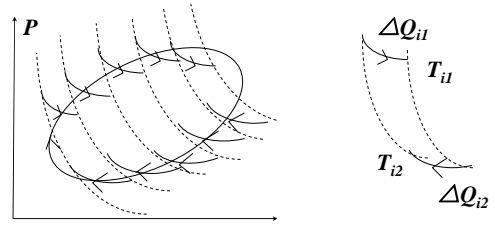
**熵** 描述平衡态系统的状态函数

由可逆卡诺机的效率:  $\eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$

规定: 吸热为正, 放热为负。  $Q_2$  为负值, 得到

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

结论: 系统经历一可逆卡诺循环后, 热温比总和为零。



任一可逆循环, 用一系列微小可逆卡诺循环代替

每一可逆卡诺循环都有:

$$\frac{\Delta Q_{i1}}{T_{i1}} + \frac{\Delta Q_{i2}}{T_{i2}} = 0$$

所有可逆卡诺循环加一起:  $\sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_i} = 0$  分割无限小:  $\oint_c \frac{dQ}{T} = 0$

任意两点1和2, 连两条路径  $c_1$  和  $c_2$

$$\int_{1(c_1)}^2 \frac{dQ}{T} + \int_{2(c_2)}^1 \frac{dQ}{T} = 0$$

$$\int_{1(c_1)}^2 \frac{dQ}{T} = \int_{1(c_2)}^2 \frac{dQ}{T}$$

定义状态函数  $S$ , 熵  $S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T}$

对于微小过程  $dS = \frac{dQ}{T}$

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} \quad \text{对于微小过程: } dS = \frac{dQ}{T} \quad \text{—— 克劳修斯熵公式}$$

- 1) 克劳修斯熵是系统的平衡状态的函数
- 2) 克劳修斯熵是玻耳兹曼熵的最大值
- 3) 克劳修斯熵公式可以对任意可逆过程计算系统熵的变化, 即, 只可计算相对值; 对非平衡态克劳修斯熵公式无能为力
- 4) 计算克劳修斯熵变的积分路径必须是连接始末状态的任一可逆过程;

如果两个平衡态之间, 不是由准静态过程过渡的, 要利用克劳修斯熵公式计算系统熵的变化, 就要设计一个可逆过程再计算 (熵变与过程无关, 熵是状态函数)

- 5) 若系统由几部分组成, 系统总的熵变等于各部分熵变之和。  $\Delta S = \sum_{i=1}^N \Delta S_i$

### 二、自由膨胀的不可逆性

系统从状态1 ( $V_1, p_1, T_1, S_1$ ), 经自由膨胀 ( $dQ=0$ ) 到状态2 ( $V_2, p_2, T_2, S_2$ ) 其中  $T_1 = T_2$ ,  $V_1 < V_2$ ,  $p_1 > p_2$ , 计算此不可逆过程的熵变。

设计一可逆等温膨胀过程从 1-2, 吸热  $dQ > 0$

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_1^2 \frac{pdV}{T} = \frac{m}{M_{\text{mol}}} R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \frac{m}{M_{\text{mol}}} R \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$$

气体在自由膨胀过程中, 它的熵是增加的。

系统的这种熵增性 (不可逆性) 可用气体动理论来解释。

## § 19.5-2 熵增加原理

### 一、熵增加原理

**孤立系统:** 与外界既不交换物质也不交换能量的系统叫孤立系统。

**熵增加原理:** 在孤立系统中发生的任何不可逆过程, 都导致整个系统熵的增加, 系统的熵只有在可逆过程中才是不变的。

如可逆绝热过程是一个等熵过程, 绝热自由膨胀是一个熵增加的过程。

● 孤立系统所进行的自然过程

总是有序向无序过渡，即，总是沿着熵增加的方向进行，它是不可逆的  $\Delta S > 0$  (孤立系，自然过程)

● 孤立系统的可逆过程 是 等熵过程

$$\Delta S = 0 \text{ (孤立系，可逆过程)}$$

● 任意系统的 绝热可逆过程 是 等熵过程

系统熵增加原理的数学描述

$$S_b - S_a \geq \int_a^b \frac{dQ}{T} \quad \text{或:} \quad dS \geq \frac{dQ}{T}$$

以上两式的等号均用于可逆过程，而不等号则用于不可逆过程。

(1) 若系统经历绝热过程，则因  $dQ = 0$ ，而有

$$S_b - S_a \geq 0 \quad \text{或} \quad dS \geq 0$$

(2) 若系统是孤立系统，则因  $dQ = 0$  而有

$$S_b - S_a \geq 0 \quad \text{或} \quad dS \geq 0$$

二、热力学第二定律的统计意义

一个不受外界影响的孤立系统，其内部发生的过程，总是由概率小的状态向概率大的状态进行，由包含微观状态数目少的宏观状态向包含微观状态数目多的宏观状态进行，这是热力学第二定律的统计意义。

数学描述:  $\because S = k \ln \Omega$

$$\therefore S_b - S_a = k \ln \frac{\Omega_b}{\Omega_a} \geq 0 \quad \therefore \Omega_b \geq \Omega_a$$

系统某一状态的熵值越大，它所对应的宏观状态越无序。

孤立系统总是倾向于熵值最大。

热力学第二定律的统计意义

◆ 自然过程总是按有序变无序的方向进行

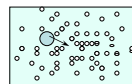
例：功热转换

例：气体的绝热自由膨胀

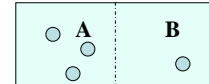
◆ 涉及到大量粒子运动的有序和无序，故，热力学第二定律是一条统计规律

涨落大时不遵循该规律，如：

布朗运动



有时4个粒子全部在A内



例1、N个原子的单原子理想气体，装在体积V内，温度为T的微观状态数目W是多少？

$$\text{解: } dS = \frac{1}{T} (dE + PdV) = \nu C_V \frac{dT}{T} + \nu R \frac{dV}{V}$$

$$\text{积分得 } S = \nu C_V \ln T + \nu R \ln V + \text{const}$$

$$= \frac{3}{2} Nk \ln T + Nk \ln V + \text{const} = k \ln W$$

$$W \propto T^{\frac{3}{2}N} V^N \text{ 或 } W \propto E^{\frac{3}{2}N} V^N$$

$$dS = \frac{dQ}{T} \Rightarrow dQ = TdS \Rightarrow TdS = dE + PdV$$

例2、1kg 0°C的冰与恒温热库( $t=20^\circ\text{C}$ )接触，冰和水微观状态数目比?(熔解热  $\lambda=334\text{J/g}$ ) 最终熵的变化多少？

解：1) 冰等温融化成水

— 和一个0°C的恒温热源接触而进行可逆的吸热过程

$$\Delta S_1 = \int \frac{dQ}{T} = \frac{Q}{T} = \frac{m\lambda}{273.15 + t} = \frac{10^3 \times 334}{273.15} = 1.22 \times 10^3 \text{ J/K}$$

2) 水升温过程设计成准静态过程，即，与一系列热库接触

$$\Delta S_2 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = cm \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = cm \ln \frac{T_2}{T_1} = 1 \times 4.18 \times 10^3 \times \ln \frac{293.15}{273.15} = 0.30 \times 10^3 \text{ J/K}$$

由玻耳兹曼熵公式  $\Delta S_{(\text{冰} \rightarrow \text{水})} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = k \ln \frac{W_{\text{水}}}{W_{\text{冰}}} = 1.52 \times 10^3 \text{ J/K}$

$$\frac{W_{\text{水}}}{W_{\text{冰}}} = e^{\Delta S/k} = e^{1.1 \times 10^{26}}, \quad \frac{W_{\text{冰}}}{W_{\text{水}}} = \frac{1}{e^{1.1 \times 10^{26}}}$$

例2、1kg 0 °C的冰与恒温热库 ( $t=20\text{ °C}$ ) 接触, 冰和水微观状态数目比? (溶解热  $\lambda=334\text{ J/g}$ ) 最终熵的变化多少?

3) 热库的熵变?

热库, 设计等温放热过程

$$\Delta S_{\text{热库}} = \int \frac{dQ}{T} = \frac{Q}{T_2} = -\frac{m\lambda + cm(t_2 - t_1)}{T_2}$$

$$= -10^3 \times \frac{334 + 4.18 \times (20 - 0)}{29315} = -1.42 \times 10^3 \text{ J/K}$$

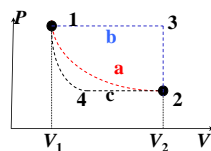
$$\text{总熵变化 } \Delta S_{\text{总}} = \Delta S_{\text{冰-水}} + \Delta S_{\text{热库}} = 1.0 \times 10^2 \text{ J/K}$$

例3、1摩尔气体绝热自由膨胀, 由  $V_1$  到  $V_2$ , 求熵的变化

解: 1) 由玻耳兹曼熵公式,

$$\text{因 } W \propto V^N \quad (R = kN_A) \quad \Delta S = k \ln \frac{W_2}{W_1} = R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

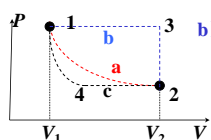
2)  $Q=0$  是否  $\Delta S=0$ ? 设计一可逆过程来计算



a) 等温过程:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int_1^2 P dV$$

$$= R \int_1^2 \frac{dV}{V} = R \ln \frac{V_2}{V_1}$$



b) 等压+等容:

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T} = \int_1^3 \frac{C_p dT}{T} + \int_3^2 \frac{C_v dT}{T}$$

$$= C_p \int_1^3 \frac{dT}{T} + R \int_1^3 \frac{dT}{T}$$

$$= R \ln \frac{T_3}{T_1} = R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

c) 绝热+等压:

$$\Delta S = \int_4^2 \frac{dQ}{T} = \int_4^2 \frac{C_p dT}{T} = C_p \ln \frac{T_2}{T_4} = \frac{\gamma}{\gamma-1} R \ln \frac{T_2}{T_1} \left( \frac{P_1}{P_4} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

$$= R \ln \frac{P_1}{P_2} = R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

## 热学习题课

例1: 已知分布函数  $f(v)$ , 求分子速率从  $v_1 \rightarrow v_2$  区间的分子平均速率

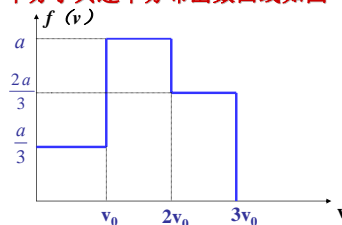
解: 速率从  $v_1 \rightarrow v_2$  区间的分子数为:  $\Delta N = N \int_{v_1}^{v_2} f(v) dv$

该区间分子速率和为:  $\sum v_i = N \int_{v_1}^{v_2} v f(v) dv$

于是, 速率从  $v_1 \rightarrow v_2$  区间的分子平均速率为:

$$\bar{v} = \frac{\int_{v_1}^{v_2} v f(v) dv}{\int_{v_1}^{v_2} f(v) dv}$$

例2: N 个分子其速率分布函数曲线如图



求: (1)  $a = ?$

(2) 平均速率

解: 由归一化条件

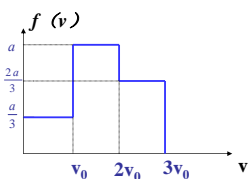
$$\int_0^{3v_0} f(v) dv = 1$$

即:  $\frac{a}{3}v_0 + av_0 + \frac{2a}{3}v_0 = 1$

解得:  $a = \frac{1}{2v_0}$

平均速率为:  $\bar{v} = \int_0^{3v_0} vf(v)dv = \int_0^{v_0} vf(v)dv + \int_{v_0}^{2v_0} vf(v)dv + \int_{2v_0}^{3v_0} vf(v)dv$

$$= \int_0^{v_0} v \frac{a}{3} dv + \int_{v_0}^{2v_0} vadv + \int_{2v_0}^{3v_0} v \frac{2a}{3} dv = \frac{5}{3}v_0$$



例3: 已知: 速率分布函数如图

求: 1). 常数 a

2). 求:  $\frac{\Delta N}{N}$   $v > v_0$

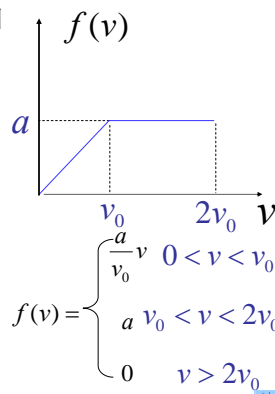
3). 求:  $\bar{v}$

4). 求: 速率在  $0 \sim v_0$  之间的分子的平均速率  $\bar{v}$

解: 1). 归一化条件

$$\int_0^{\infty} f(v) dv = 1$$

$$\frac{1}{2} \cdot v_0 \cdot a + v_0 \cdot a = 1 \quad a = \frac{2}{3v_0}$$



2). 求:  $\frac{\Delta N}{N}$   $v > v_0$

$$f(v) = \frac{dN}{N \cdot dv}$$

$$\Delta N_{v > v_0} = \int_{v_0}^{\infty} N f(v) dv$$

$$= \int_{v_0}^{2v_0} N a dv + \int_{2v_0}^{\infty} N 0 dv = \frac{2}{3} N \quad a = \frac{2}{3v_0}$$

$$f(v) = \begin{cases} \frac{a}{v_0}v & 0 < v < v_0 \\ a & v_0 < v < 2v_0 \\ 0 & v > 2v_0 \end{cases}$$

3). 求:  $\bar{v}$

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} vf(v)dv$$

$$= \int_0^{v_0} v \cdot \frac{a}{v_0} v \cdot dv + \int_{v_0}^{2v_0} v \cdot a \cdot dv + \int_{2v_0}^{\infty} v \cdot 0 \cdot dv$$

$$= \frac{11}{9}v_0$$

$$f(v) = \begin{cases} \frac{a}{v_0}v & 0 < v < v_0 \\ a & v_0 < v < 2v_0 \\ 0 & v > 2v_0 \end{cases}$$

4). 求: 速率在  $0 \sim v_0$  之间的分子的平均速率  $\bar{v}$

$$f(v) = \frac{dN}{N \cdot dv}$$

$$\bar{v} = \frac{\int_0^{v_0} v dN_v}{\int_0^{v_0} dN_v} = \frac{N \int_0^{v_0} v f(v) dv}{N \int_0^{v_0} f(v) dv} = \frac{\int_0^{v_0} v \frac{a}{v_0} v dv}{\int_0^{v_0} \frac{a}{v_0} v dv}$$

$$= \frac{2}{3}v_0$$

$$f(v) = \begin{cases} \frac{a}{v_0}v & 0 < v < v_0 \\ a & v_0 < v < 2v_0 \\ 0 & v > 2v_0 \end{cases}$$

例4: 一容器中的气体包含  $N$  个氢分子, 每个分子的质量为  $m$ , 容器以速率  $u$  运动, 容器突然停止, 问: 气体的温度升高多少?

解: 容器突然停止, 气体定向运动的动能转化为气体热运动的内能, 即:

$$\frac{1}{2} N m u^2 = \frac{i}{2} N R \Delta T = \frac{i}{2} \frac{N}{N_0} R \Delta T = \frac{i}{2} N k \Delta T$$

$$i = 5 \quad \text{解得: } \Delta T = \frac{m u^2}{5k}$$

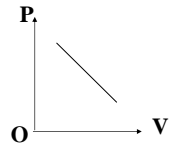
例5: 1mol 理想气体在P-V图上经历的过程方程为:  
 $P = P_0 - \alpha V$ ,  $P_0$  和  $\alpha$  为常数, 求: 此过程经历的最高温度

解: 将理想气体状态方程  $PV = RT$

代入过程方程中, 得到:

$$T = \frac{P_0 V - \alpha V^2}{R} \quad \text{求极值, } \frac{dT}{dV} = 0$$

$$\text{求得极值点: } V = V_0 = \frac{P_0}{2\alpha} \quad \text{最高温度: } T_{\max} = \frac{P_0^2}{4\alpha R}$$



例6: 已知: 真空管线度  $l = 10^{-2} \text{m}$ , 真空度为  $1.33 \times 10^{-3} \text{pa}$ ,  
 分子有效直径:  $d = 3 \times 10^{-10} \text{m}$

求:  $T = 27^\circ \text{C}$  时, 1). 分子数密度  $n$ , 2). 平均自由程,

3). 平均碰撞频率

解: 1). 分子数密度  $n$ :  $\frac{P}{n k T} = n \Rightarrow n = \frac{P}{k T} = 3.2 \times 10^{17} / \text{m}^3$

2). 平均自由程  $\bar{\lambda} = l = 10^{-2} \text{m}$

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n} = 7.8 \text{m} \quad \bar{\lambda} = \min(\bar{\lambda}, l) = 10^{-2} \text{m}$$

3). 平均碰撞频率

$$\bar{\lambda} = \frac{\bar{v}}{\bar{z}} \Rightarrow \bar{z} = \frac{\bar{v}}{\bar{\lambda}} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

例7: 1mol 刚性双原子气体经历如图所示的循环,

求: 循环效率。

解: 气体对外作功  $A = \frac{1}{2} P_1 V_1$   
 利用  $\eta = \frac{A}{Q_1}$  计算效率

(1) a  $\rightarrow$  b 过程

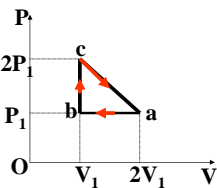
$$Q_{ab} = \nu C_p \Delta T = \frac{2+i}{2} p_b (V_b - V_a) < 0 \quad \text{放热}$$

$$C_p = R(1 + \frac{i}{2})$$

$$pV = \nu RT$$

(2) b  $\rightarrow$  c 过程

$$\Delta Q_{bc} = \nu C_v \Delta T = \frac{i}{2} (2P_1 V_1 - P_1 V_1) = \frac{5}{2} P_1 V_1 \quad \text{吸热}$$



(3) c  $\rightarrow$  a 过程

过程方程设为:  $P = \alpha V + \beta$

$$\text{这里: } \alpha = -\frac{P_1}{V_1} \quad \beta = 3P_1$$

$$P = -\frac{P_1}{V_1} V + 3P_1$$

寻找吸热到放热的转变点 ( $dQ=0$ )

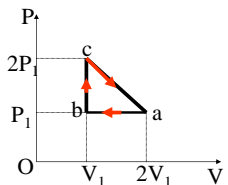
取一微小过程寻找绝热点

$$dE = \frac{i}{2} \nu R dT$$

$$\therefore dQ = dE + dA = \frac{i}{2} d(PV) + PdV$$

$$pV = \nu RT$$

$$= \frac{5}{2} PdV + \frac{5}{2} V dP + PdV = 3 \left( \frac{7}{2} P_1 - \frac{2P_1}{V_1} V \right) dV$$



$$dQ = 3 \left( \frac{7}{2} P_1 - \frac{2P_1}{V_1} V \right) dV$$

(a) 当  $\frac{7}{2} P_1 > \frac{2P_1}{V_1} V$  即:

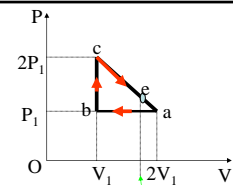
$$V < \frac{7}{4} V_1 \quad dQ > 0 \quad \text{系统吸热}$$

(b) 当  $\frac{7}{2} P_1 < \frac{2P_1}{V_1} V$  即:

$$V > \frac{7}{4} V_1 \quad dQ < 0 \quad \text{系统放热}$$

c  $\rightarrow$  e 过程吸热

$$Q_{ce} = \int dQ = \int_{V_1}^{\frac{7}{4} V_1} 3 \left( \frac{7}{2} P_1 - \frac{2P_1}{V_1} V \right) dV$$



$$\Delta Q_{bc} = \frac{5}{2} P_1 V_1$$

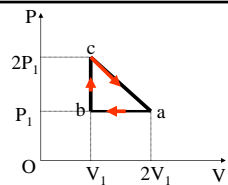
$$Q_{ce} = \frac{27}{16} P_1 V_1$$

总吸热为:

$$Q_1 = Q_{bc} + Q_{ce}$$

$$= \frac{5}{2} P_1 V_1 + \frac{27}{16} P_1 V_1$$

$$\text{效率为 } \eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{\frac{1}{2} P_1 V_1}{\frac{67}{16} P_1 V_1} = \frac{8}{67} = 11.9\%$$





例8: 一个压缩机为480W的电冰箱, 制冷系数为  $w_c=9$ , 求蒸发器中热交换率。

解:  $w_c = \frac{Q_2}{A} \quad \frac{dQ_2}{dt} = w_c \frac{dA}{dt}$

$$\frac{dQ_2}{dt} = w_c \cdot \frac{dA_{\text{外}}}{dt} = 9 \times 480 = 4.3(kW)$$

例9: 理想气体绝热自由膨胀 ( $V \rightarrow 2V$ ) 的熵变。

理想气体经可逆等温、等压、等体、绝热过程的熵变:

$$\Delta S_T = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \Delta S_p = \nu C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta S_V = \nu C_V \ln \frac{T_2}{T_1} \quad \Delta S_Q = 0$$

故题中熵变:  $\Delta S = \Delta S_T = \nu R \ln V_2 / V_1 = \nu R \ln 2$   
1摩尔理想气体由 ( $T_1, V_1$ ) 到达 ( $T_2, V_2$ ) 的熵变:

$$\Delta S = \Delta S_V + \Delta S_T = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (C_V \text{已知})$$

例10: 1kg的冰,在0°C完全化为水(溶化热  $\lambda=334J/g$ )  
求溶化过程熵变。

$$\Delta S = \int_0^Q \frac{dQ}{T} = \frac{Q_1}{T} = \frac{334 \times 10^3 \times 1}{273.15} = 1.22 \times 10^3 (J / K)$$

例11: 混合物的熵. 例

0.4kg、30°C的水和0.5kg、90°C的水一起放在绝热容器中, 求达到平衡过程中的熵变。

平衡时的温度:  $Cm_1(T - T_1) = Cm_2(T_2 - T)$

$$\Delta S_1 = \int \frac{dQ}{T} = \int_{T_1}^T \frac{Cm_1 dT}{T} \quad T = 336.5K$$

$$\Delta S_2 = \int_{T_2}^T \frac{Cm_2 dT}{T}$$

$$= 4.2 \times 10^3 \times 0.4 \times \ln 336.5 / 303.15 = 175.3 (J / K)$$

$$= -160.1 (J / K)$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 15.2 (J / K) > 0$$