第十五章 热力学第二定律

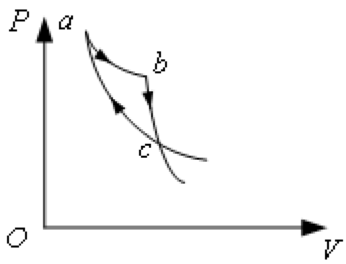


图15.1

15-1 证: 假设任意两条绝热线 ac 和 bc 相交于 c 点,则通过 a,b 两点作一等温线 ab , $abca$ 构成一个正循环过程.

$\because$ ac , bc 是绝热线

$\therefore$ $Q_{ca}=Q_{bc}=0$

$\therefore$ $Q_{总}=Q_{ab}=\nu RT\ln\dfrac{P_a}{P_b}$

$$A_{ab}=Q_{ab}=\nu RT\ln\frac{P_a}{P_b}$$

在 bc 中, $A_{bc}=\dfrac{P_bV_b-P_cV_c}{\gamma-1}$

在 ca 中, $A_{ca}=\dfrac{P_cV_c-P_aV_a}{\gamma-1}$

a,b 两点由等温线连接

$\therefore$ $P_aV_a=P_bV_b$

$\therefore$ $A_{总}=A_{ab}+A_{bc}+A_{ca}$

$$=Q_{ab}=\nu RT\ln\frac{P_a}{P_b}$$

$$=Q_{总}$$

$\therefore$ 在一个循环中, 系统所吸收的热量全部用来对外做功.
构成单源热机, 违反了开尔文表述

$\therefore$ 假设错误

$\therefore$ 任何两条绝热线不能相交

15-2 证: 假设等温线 I 和绝热线 II 相交于 A,B 两点, 则 $AIB\Pi A$ 构成一个正循环过程.

AIB 是等温过程 $Q_{AIB}=A_{AIB}=\nu RT\ln\dfrac{V_B}{V_A}$

图15.2 $B\Pi A$是绝热过程 $Q_{B\Pi A}=0$

$$A_{B\Pi A}=\frac{P_BV_B-P_AV_A}{\gamma-1}$$

$\because$ B,A两点在等温线上

$\therefore$ $P_BV_B=P_AV_A$

$\therefore$ $A_{B\Pi A}=0$

$\therefore$ $Q_{总}=A_{AIB}=\nu RT\ln\frac{V_B}{V_A}$

$A_{总}=A_{AIB}=\nu RT\ln\frac{V_B}{V_A}$

$\therefore$ $Q_{总}=A_{总}$

$\therefore$ 构成单源热机,违背开尔文表述
$\therefore$ 一条等温线与一条绝热线不能相交两次

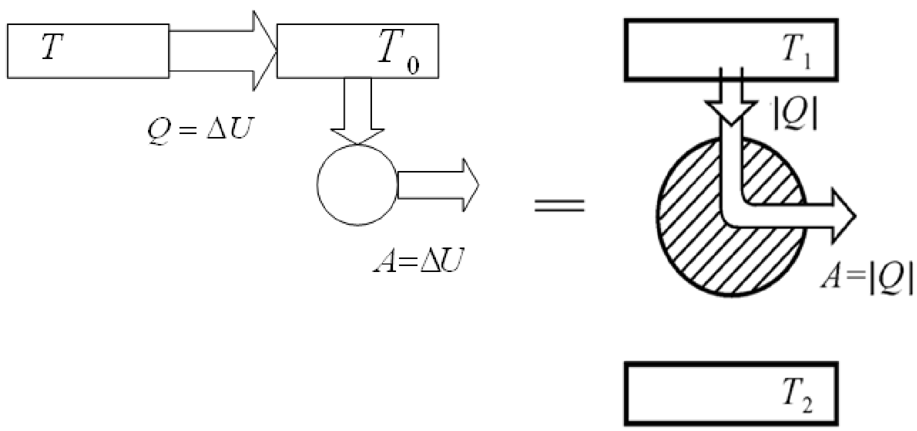


图15.3

15-3 证明：假设存在这样一部机器,使热源温度T_0降到$T_0{}'$,而对外做功为A.则热源内能的增量等于系统对外做功.即 $A=\Delta U$.令一高温热源$T\ (T>T_0)$与热源T_0作热接触,使热源T_0向热源T吸收的热量$Q=\Delta U$.把这样的假想装置看成一个整体,则在一个循环中,系统从热源T吸收的热量Q全部用来对外做功A,构成单源热机,违反开尔文表述
$\therefore$ 假设错误
$\therefore$ 普朗克表述与开尔文表述等价

15-4 解: $T_A = 80^\circ \mathrm{C} = 253\mathrm{K}$

$T_B = 20^\circ \mathrm{C} = 293\mathrm{K}$

$|\delta Q| = 2000\ \mathrm{J}$

$\mathrm{d}S = \mathrm{d}S_A + \mathrm{d}S_B$

$= -\frac{|\delta Q|}{T_A} + \frac{|\delta Q|}{T_B}$

$= 2000 \times \left(\frac{1}{293} - \frac{1}{353} \right)$

$= 1.16\ \mathrm{J/K}$

15-5 解:将冰融化为水的过程视为可逆等温过程

$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \int \delta Q = \frac{Q}{T}$

$= \frac{mI_m}{T} = \frac{1\times10^{-3}\times3.34\times10^5}{273.15}$

$= 1.22\ \mathrm{J/K}$

$T\mathrm{d}S = \mathrm{d}u + P\mathrm{d}V$

$\mathrm{d}u = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V$

$\Delta U = Q - P\Delta V$

$= 334 - 1.013\times10^5\times1\times(1.1-1)\times10^{-6}$

$= 334 + 1.01\times10^{-2}$

$= 334\ (\mathrm{J})$

15-6 解: 水在$100^\circ \mathrm{C}$时等温汽化.可以设想它和一个$100^\circ \mathrm{C}$的恒温热源接触而进行可逆的吸热过程

$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q}{T} = \frac{1\times10^{-3}\times2.26\times10^6}{273+100}$

$$=6.06\ \mathrm{J/K}$$

$$\Delta U=Q-A=2.26\times10^{3}-\int P\mathrm{d}V$$

$$=2.26\times10^{3}-1.013\times10^{5}\times\left(1617-1\right)\times10^{-6}$$

$$=2.09\times10^{3}\ \mathrm{J}$$

15-7 解: 氮气进行等容吸热过程.氧气进行等容放热过程.将两者看为一个孤立的系统,则氧气所吸收的热量等于氮气放出的热量.设平衡时温度为 T

$$C_1m_1\left(T-T_1\right)=C_2m_2\left(T_2-T\right)$$

$$0.18\times1\times\left(T-300\right)=0.16\times1\times\left(400-T\right)$$

$$T=347.06\ \mathrm{K}$$

N_2 的熵变 $\Delta S_1=\nu C_V\ln\dfrac{T}{T_1}$

$$=\frac{1}{28}\times\frac{5}{2}\times8.31\times\ln\frac{347}{300}$$

$$=0.108\ \mathrm{J}$$

O_2 的熵变 $\Delta S_2=\nu C_V\ln\dfrac{T}{T_2}$

$$=\frac{1}{32}\times\frac{5}{2}\times8.31\times\ln\frac{347}{400}$$

$$=-0.092\ \mathrm{J}$$

15-8 解: (1) 绝热自由膨胀

$$Q=0\quad A=0\quad \Delta U=0$$

可用可逆等温过程计算熵变

$$\Delta S=\int_1^2\frac{\delta Q}{T}=\int_1^2\frac{P\mathrm{d}V}{T}$$

$$=\nu R\int_1^2\frac{\mathrm{d}V}{V}=\nu R\ln\frac{4V}{V}=\nu R\ln4$$

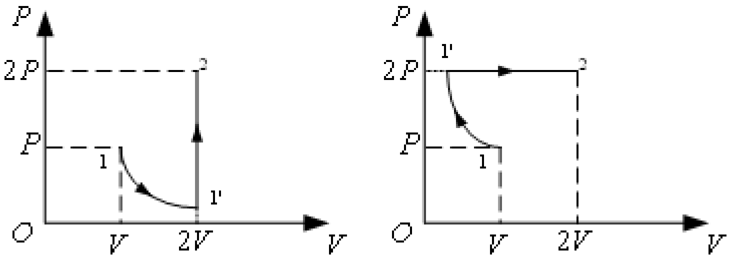
(2) 可逆等温膨胀

$$\Delta S=\int_1^2\frac{\delta Q}{T}=\int_1^2\frac{P\mathrm{d}V}{T}=\nu R\int_1^2\frac{\mathrm{d}V}{V}$$

$$=\nu R\ln\frac{4V}{V}=\nu R\ln 4$$

(3) 可逆绝热膨胀

$$\Delta S=\int_1^2\frac{\delta Q}{T}=0$$



（a） (b)

图15.9

15-9 解: (1) 等温膨胀

$$\Delta S_1=\int_1^{1'}\frac{\delta Q}{T}=\int_1^{1'}\frac{P\mathrm{d}V}{T}=\nu R\ln\frac{V_1'}{V_1}$$

$$=\nu R\ln 2=R\ln 2$$

因为 $P_1'V_1'=P_1V_1$ $\quad P_1'=\dfrac{P_1V_1}{V_1'}=\dfrac{P}{2}$

定容升压

$$\Delta S_2=\int_{1'}^2\frac{\delta Q}{T}=\int_{1'}^2\frac{\nu C_V\mathrm{d}T}{T}=\nu C_V\ln\frac{T_2}{T_1'}$$

$$=\nu C_V\ln\frac{P_2}{P_1}=\frac{3}{2}R\ln\frac{2P}{\frac{P}{2}}=3R\ln 2$$

$$\therefore\ \Delta S=\Delta S_1+\Delta S_2=4R\ln 2$$

(2) 等温压缩 $P_1'V_1'=P_1V_1$ $\quad V_1'=\dfrac{P_1V_1}{P_1'}=\dfrac{V}{2}$

$$\Delta S_1 = \int_1^{1'} \frac{\delta Q}{T} = \nu R \ln \frac{V_1{}'}{V_1}$$

$$= \nu R \ln \frac{\frac{V}{2}}{V} = -R\ln 2$$

定压膨胀

$$\Delta S_2 = \int_{1'}^{2} \frac{\delta Q}{T} = \int_{1'}^{2} \frac{\nu C_P \mathrm{d}T}{T} = \nu C_P \ln \frac{T_2}{T_1{}'}$$

$$= \nu C_P \ln \frac{V_2}{\mathrm{V}_1{}'} = \frac{5}{2} R \ln \frac{2V}{\frac{V}{2}} = 5R\ln 2$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 4R\ln 2$$

15-10 解: 将 $0^\circ\mathrm{C}$ 的水和 $100^\circ\mathrm{C}$ 水在绝热情况下混合.则 $0^\circ\mathrm{C}$ 的水吸收的热量等于 $100^\circ\mathrm{C}$ 水放出的热量.设系统达到平衡时的温度为 T .水的比热为 C

$$C_m\left(T - T_1\right) = C_m\left(T_2 - T\right)$$

$$T = \frac{T_1 + T_2}{2} = 323\,\mathrm{K}$$

在过程中水体积的变化可以忽略不计,可将过程看作可逆等容过程.

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

$$= \int_{\substack{1\\ \text{可逆等容}}}^{2} \frac{\delta Q_1}{T} + \int_{\substack{1\\ \text{可逆等容}}}^{2} \frac{\delta Q_2}{T}$$

$$= \int_{\substack{1\\ \text{可逆等容}}}^{2} \frac{\mathrm{d}u_1}{T} + \int_{\substack{1\\ \text{可逆等容}}}^{2} \frac{\mathrm{d}u_2}{T}$$

$$= mc\int_{T_1}^{T} \frac{\mathrm{d}T}{T} + mc\int_{T_2}^{T} \frac{\mathrm{d}T}{T}$$

$$= mc\ln\frac{T}{T_1} + mc\ln\frac{T}{T_2}$$

$$= mc\left[\ln\frac{T}{T_1} + \ln\frac{T}{T_2}\right]$$

$$=1\times4.18\times10^3\times\left(\ln\frac{323}{273}+\ln\frac{323}{373}\right)$$

$$=101.4\ \text{J}$$

此过程是不可逆的.在孤立系统或绝热系统中,对于不可逆过程朝着熵增加的方向进行.

15-11 解: 100°C 的水蒸汽液化为 100°C 的水,可视为可逆等温放热过程. $\Delta S=\dfrac{Q}{T}<0$

水蒸气的熵减小了.这不违反熵增原理,因为水蒸气即不孤立也不绝热.

100g 水蒸气液化为 100°C 的水.可视为可逆等温过程.

$$\Delta S_1=\frac{Q_1}{T_1}=-\frac{mI_m}{T_1}=\frac{0.1\times2.26\times10^6}{373}$$

$$=-605.9\ \text{J/K}$$

100g 100°C 的水放出的热为

$$Q_2=Cm_1\left(T-T_1\right)$$ T 为系统平衡时的温度

100g 20°C 的水吸收的热为

$$Q_3=Cm_2\left(T-T_2\right)$$

将整个系统看成一绝热系统

则 $|Q_3|=|Q_1|+|Q_2|$

$$Cm_2\left(T-T_2\right)=Cm_1\left(T_1-T\right)+2.26\times10^5$$

$$4.18\times10^3\times1\times\left(T-293\right)=4.18\times10^3\times1\times\left(373-T\right)+2.26\times10^5$$

$$T=349.4\ \text{K}=76.4^\circ\text{C}$$

15-12 解: (1) 1kg 的 100°C 的水降温至 40°C 需放热

$$Q_1=Cm_1\Delta T=4.18\times10^3\times1\times\left(100-40\right)=2.51\times10^5\ \text{J}$$

此过程可视为可逆等容过程

$$\Delta S_1=Cm_1\ln\frac{T_2}{T_1}=4.18\times10^3\times\ln\frac{313}{373}=-733.1\ \text{J/K}$$

20g 的水溶化为 $0^{\circ}\mathrm{C}$ 的水吸热为

$$Q_2{}'=m_2I_m=0.02\times3.34\times10^5=6.68\times10^3\,\mathrm{J}$$

此过程可视为可逆等温过程

$$\Delta S_2{}'=\frac{Q_2{}'}{T_2}=\frac{6.68\times10^3}{273}=24.47\ \mathrm{J/K}$$

20g 的 $0^{\circ}\mathrm{C}$ 的水升温至 $40^{\circ}\mathrm{C}$ 吸热为

$$Q_2{}''=Cm_2\Delta T=4.18\times10^3\times0.02\times40=3.34\times10^3\,\mathrm{J}$$

此过程可视为可逆等容过程

$$\Delta S_2=Cm_2\ln\frac{T_2{}'}{T_1{}'}=4.18\times10^3\times0.02\times\ln\frac{313}{373}=11.43$$

20g 的水变成 20g $40^{\circ}\mathrm{C}$ 的水共吸热

$$Q_2=Q_2{}'+Q_2{}''=10^4\,\mathrm{J}$$

共需要冰块数 $n=\dfrac{Q_1}{Q_2}=\dfrac{2.15\times10^5}{104}=25$ 块

(2) $\Delta S=\Delta S_1+n\Delta S_2{}'+n\Delta S_2{}''$

$$=-733.1+25\times24.47+25\times11.43$$

$$=164.4\ \mathrm{J/K}$$

15-13 解: 将石头与环境看成一个孤立系统.在过程中,环境状态没变,熵变 $\Delta S_1=0$

石块滑下山坡的过程可视为可逆等温过程

$$\Delta S_2=\frac{Q}{T}=\frac{A}{T}=\frac{mg\Delta h}{T}$$

$$=\frac{50\times9.8\times30}{300}$$

$$=49\ \mathrm{J/K}$$

$$\therefore\ \Delta S=\Delta S_1+\Delta S_2=49\ \mathrm{J/K}$$

15-14 解: 可逆等温膨胀

$$\Delta S=\int_1^2\frac{\delta Q}{T}=\int_1^2\frac{P\mathrm{d}V}{V}=\nu R\int_1^2\frac{\mathrm{d}V}{V}$$

$$=\nu R\ln\frac{V_2}{V_1}$$

$$=2R\ln\frac{40}{20}=2R\ln 2$$

这种说法不正确.

∵ 气体等温膨胀过程与外界有热量交换,不是孤立系统也不是绝热系统

所以不适用熵增加原理.