

第五章 热力学第二定律

§ 5.1 基本概念和基本要求

一，热力学第二定律的表述及其实质

(1) 热力学第二定律的开尔文表述：不可能从单一热源吸收热量，使之完全变为有用功而不产生其他影响。

(2) 热力学第二定律的克劳修斯表述：不可能把热量从低温物体传到高温物体而不引起其他影响。

(3) 以上两种表述是完全等效的。

(4) 热力学第二定律的实质：一切与热相联系的自然现象中它们自发地实现的过程都是不可逆的。

※ (5) 热力学第一定律与热力学第二定律的区别与联系：热力学第一定律主要从数量上说明功和热量的等价性。热力学第二定律却从转换能量的质的方面来说明功与热量的本质区别，从而揭示自然界中普遍存在的一类不可逆过程。不可逆过程的发生，都必然伴随有“可用能贬值”（或者“能量退降”）的现象发生。

二，卡诺定理的表述：

(1) 在相同的高温热源和相同的低温热源间工作的一切可逆热机其效率都相等，而与工作物质无关。

(2) 在相同高温热源与相同低温热源间工作的一切热机中，不可逆热机的效率都不可能大于可逆热机的效率。

卡诺所指的“在相同的高温热源和相同的低温热源间工作的热机”就是卡诺热机。卡诺是在热质说思想指导下提出卡诺定理的，热质说中没有绝热概念。

三，熵与熵增加原理

(1) 克劳修斯等式：
$$\oint_{\text{卡}} dQ/T = 0 \quad (\text{对于可逆循环})$$

(2) 若系统的状态经历一可逆微小变化，它与恒温热源 T 交换的热量

为 $\mathrm{d}Q$ ，则该系统的熵改变了 $\mathrm{d}S = \mathrm{d}Q/T$ ，这是热力学对熵的定义。熵变的计算公式为：

$$S_b - S_a = \int_{a \text{ 可逆}}^b \mathrm{d}Q/T \quad (\text{可逆过程})$$

(3) 熵是态函数, 状态确定了熵也确定了。

若系统做功时仅改变体积, 且质量是不变的, 则通常以两种方式来表示态函数熵, 即熵是 T, V 的函数或熵是 T, p 的函数

$$S = S(T, V), \quad S = S(T, p)。$$

(4) 热力学只能对熵作上述的定义, 并由此计算熵的变化, 它无法说明熵的微观意义, 这是热力学这种宏观描述方法的局限性所决定的。

(5) 以熵来表示热容

$$C_V = \left(\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}T} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad C_p = \left(\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}T} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$$

(6) 不可逆过程熵变的计算: 1, 计算联接相同初末状态的任一可逆过程的熵变, 它也就是不可逆过程的熵变。2, 利用状态函数来计算熵变。

(7) 温熵图: 以温度作为纵坐标, 熵作为横坐标的状态图称为温熵图。温熵图中曲线下的面积就是系统在该过程中吸收或者释放的热量。

(8) 理想气体的熵

$$S - S_0 = \nu C_{V,m} \ln(T/T_0) + \nu R \ln(V/V_0)$$

$$S - S_0 = \nu C_{p,m} \ln(T/T_0) - \nu R \ln(p/p_0)$$

(9) 熵增加原理: 热力学系统从一个平衡态绝热地到达一个平衡态的过程中, 其熵永不减少。若过程可逆, 则熵不变; 若过程不可逆, 则熵增加。即

$$(\Delta S)_{\text{绝热}} \geq 0 \quad (\text{可逆取等号, 不可逆取不等号})$$

(10) 克劳修斯等式和克劳修斯不等式

$$\oint \mathrm{d}Q/T \leq 0 \quad (\text{可逆取等号, 不可逆取不等号})$$

(11) 热力学第一定律和热力学第二定律组合而成的热力学基本方程

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V$$

对于理想气体

$$C_V dT = TdS - pdV$$

(12) 熵的微观意义: 熵是系统杂乱无章程度的度量.

※ (13) 玻耳兹曼关系: 热力学系统的熵

$$S = k \ln W$$

其中 W 称为热力学概率。

§ 5.2 解题指导和习题解答

5.3.1 如下图所示, 图中 1-3 为等温线, 1-4 为绝热线, 1-2 和 4-3 均为等压线, 2-3 为等体线。1 mol H_2 (理想气体) 在“1”点的状态参量为 $V_1 = 0.02 \text{ m}^3$, $T_1 = 300 \text{ K}$, 在“3”点的状态参量为 $V_3 = 0.04 \text{ m}^3$, $T_3 = 300 \text{ K}$ 。试分别用如下三条路径计算 $S_3 - S_1$: (1) 1-2-3; (2) 1-3; (3) 1-4-3。

【分析】: 这是一个通过计算来说明熵是态函数, 熵的变化仅和初、末状态有关, 而和变化路径无关的习题。因为能够用实线表示的状态变化图线

一般都可以认为是可逆变化过程, 所以可以用 $\int dS = \int dQ/T$ 来计算熵变。

【解】: (1) “1-2”为等压过程, $T_2 = (V_2/V_1) \cdot T_1 = 600 \text{ K}$ 。而“2-3”为等体过程。注意到 H_2 为双原子分子, $C_{p,m} = 7R/2$, $C_{V,m} = 5R/2$ 。所以在“1-2-3”过程中的熵变为

$$\begin{aligned} S_3 - S_1 &= \int_{(1)}^{(2)} \frac{dQ}{T} + \int_{(2)}^{(3)} \frac{dQ}{T} \\ &= C_{p,m} \int_{300}^{600} \frac{dT}{T} + C_{V,m} \int_{600}^{300} \frac{dQ}{T} = R \cdot \ln 2 \end{aligned}$$

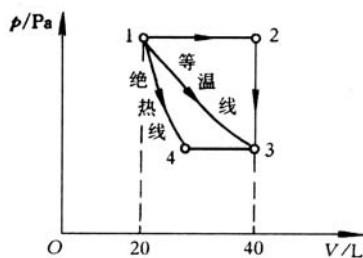
(2) “1-3”为等温过程。其熵变

$$S_3 - S_1 = \int_{(1)}^{(3)} dQ/T = R \ln(V_3/V_2) = R \cdot \ln 2$$

(3) “1-4-3”过程是由“1-4”的绝热过程,

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_4 V_4^{\gamma-1} \quad (1)$$

和“4-3”的等压过程



$$T_4/T_3 = V_4/V_3 \quad (2)$$

所组成的。联立(1)式、(2)式, 考虑到 $T_1 = 300 \text{ K}$, 得到“4”点的温度

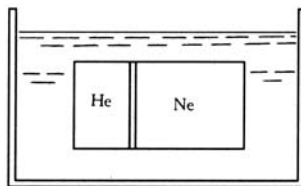
$$T_4 = 2^{-2/5} \times 300 \text{ K}$$

其熵变

$$\begin{aligned} S_3 - S_1 &= (S_4 - S_1) + (S_3 - S_4) \\ &= 0 + \int_{T_4}^{T_3} \frac{dQ}{T} = \frac{5}{2} R \int_{300 \times 2^{-2/5}}^{300} \frac{dT}{T} \\ &= \frac{5}{2} R \cdot \ln 2^{2/5} = R \cdot \ln 2 \end{aligned}$$

5.3.2 一长为 0.8 m 的圆柱形容器被一薄的活塞分隔成两部分。开始时活塞固定在距左端 0.3 m 处。活塞左边充有 1 mol , $5 \times 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ 的氦气, 右边充有 $1 \times 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ 的氖气。它们都是理想气体。将气缸浸入 1 升水中, 开始时整个物体系统的温度均匀地处于 25°C 。气缸及活塞的热容可不考虑。放松以后振动的活塞最后将位于一新的平衡位置, 试问这时: (1) 水温升高多少? (2) 活塞将静止在距气缸左边多大距离位置? (3) 物体系统的总熵增加多少?

【分析】: 开始时活塞是被固定的, 放松以后活塞振动起来。说明开始时活塞两边压强不等, 物质的量也不等。考虑到气缸内的氦气和氖气作为一个整体它不可能对外做功, 而开始时整个物体系统 (气缸以及内中的气体和外面的水) 的温度均匀地处于 25°C , 它不可能和外界交换热量。所以一开始气缸以及内中气体的内能就不变, 温度不变, 以后温度应该仍然不变。水的温度也不变。



【解】: (1) 水温保持 25°C 不变。

(2) 设初态氦气的状态参量为: $\nu_{\text{He}} = 1 \text{ mol}$; $p_{\text{He}} = 5 \times 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$; $V_{\text{He}} = 0.3 \text{ m} \times S$ (说明: 式中“ m ”为长度的单位, 下面同样如此表示)。

初态氖气的状态参量为: ν_{Ne} ; $p_{\text{Ne}} = 1 \times 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$;

$$V_{\text{Ne}} = 0.5 \text{ m} \times S。$$

末态氦气的状态参量为: $\nu'_{\text{He}} = 1 \text{ mol}$; p'_{He} ; $V'_{\text{He}} = l \text{ m} \times S。$

末态氖气的状态参量为: $\nu'_{\text{Ne}} = \nu_{\text{Ne}}$; $p'_{\text{Ne}} = p'_{\text{He}}$;

$$V'_{\text{Ne}} = (0.8 - l) \text{ m} \times S。$$

其中 l 为静止时活塞距气缸左边的距离。由于物质的量和温度都不变，所以有：

$$\begin{aligned} p_{\text{He}} \cdot V_{\text{He}} &= p'_{\text{He}} \cdot l \text{ m} \times S, \\ p_{\text{Ne}} \cdot V_{\text{Ne}} &= p'_{\text{Ne}} \cdot (0.8 - l) \text{ m} \times S = p'_{\text{He}} \cdot (0.8 - l) \text{ m} \times S \end{aligned}$$

这样就可以得到

$$l = 0.6 \text{ m} \quad v_{\text{Ne}} = (1/3) \text{ mol}$$

即活塞静止在距气缸左边 0.6 m 处。

(3) 整个气体的熵变等于氦气的熵变和氖气的熵变之和。注意温度始终不变。利用理想气体熵变公式，则

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta S_{\text{He}} + \Delta S_{\text{Ne}} = \int_{0.3S}^{0.6S} \frac{v_{\text{He}} R}{V} dV + \int_{0.5S}^{0.25} \frac{v_{\text{Ne}} R}{V} dV \\ &= R \ln 2 + (1/3) R \ln(2/5) \doteq 3.22 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

5.3.3 水的比热容是 $4.18 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。(1) 1 kg 、 0°C 的水与一个 373 K 的大热源相接触，当水的温度到达 373 K 时，水的熵改变多少？(2) 如果先将水与一个 323 K 的大热源接触，然后再让它与一个 373 K 的大热源接触，求整个系统的熵变。(3) 说明怎样才可使水从 273 K 变到 373 K 而整个系统的熵不变。

【分析】： 本题是计算在热传递过程中的熵变问题。由于本题“(1)”和“(2)”都是在其温度差不满足 $\Delta T/T \ll 1$ 条件下的热传递，因而是不可逆的。应该设想水所经历的是另一个其初、末态都和它的初、末态相同的可逆过程。例如：水在等压条件下依次和一系列的温度从 逐步上升到 T_2 的热源相接触，相邻两热源之间的温度差满足 $\Delta T/T \ll 1$ 条件。只有水达到新的平衡态以后，才脱开原来的热源，再和下一个温度的热源相接触，使达到下一热源的温度…。如此使得水的温度也逐步从 T_1 上升到 T_2 。这样就可以认为水在任何时刻的温度都几乎是处处相等的，它始终满足热学平衡条件，因而是可逆的。由于这两个可逆和不可逆过程的初、末态相同，因而熵变相同。

【解】： (1) 设水的初温以 T_1 表示，水的终温为 T_3 ，水的比热容为 c_p 。则水的熵变为

$$\Delta S = mc_p \ln(T_3 / T_1) = 1.30 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

(2) 整个系统的总熵变应为水的两次熵变与热源的两次熵变之和。设水的初温为 T_1 , 323 K 热源的温度以 T_2 表示, 373 K 热源的温度以 T_3 表示。由于 323 K 热源和 373 K 热源都处于恒温下, 它们放的热量分别为

$$Q_2 = -mc_p(T_2 - T_1), Q_3 = -mc_p(T_3 - T_2) \quad (1)$$

两个热源的熵变分别为:

$$\Delta S_{2\text{热}} = Q_2 / T_2, \Delta S_{3\text{热}} = Q_3 / T_3 \quad (2)$$

水在两次传热过程中的熵变分别为

$$\Delta S_{2\text{水}} = mc_p \ln(T_2 / T_1), \Delta S_{3\text{水}} = mc_p \ln(T_3 / T_2) \quad (3)$$

整个系统的总熵变为:

$$\Delta S = \Delta S_{2\text{热}} + \Delta S_{3\text{热}} + \Delta S_{2\text{水}} + \Delta S_{3\text{水}} = 96 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \quad (4)$$

(3) 我们看到, 在“(1)”中, 水和热源的总熵变为

$$\Delta S = mc_p \ln(T_3 / T_1) - mc_p(T_3 - T_1) / T_1 = 184 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \quad (5)$$

注意到(5)式的总熵变小于(4)式的总熵变, 可知增加一个中间温度(323 K)的热源以后, 水和热源合在一起(它们是绝热系统)的总熵变减小了。可以估计到, 中间温度的热源数越多, 水和热源合在一起的总熵变就越小。显然, 若要使水和热源合在一起的熵不变, 应该使水所经历的是可逆过程。即按照“分析”中所描述的那样, 使水与一系列温度相差无穷小的热源相接触, 使得水所经历的是可逆过程。按照熵增加原理, 绝热可逆过程总熵不变。

5.3.4 一直立的气缸被活塞封闭有 1 mol 理想气体, 活塞上装有重物, 活塞及重物的质量为 M , 活塞面积为 A , 重力加速度为 g , 气体的摩尔热容 $C_{V,m}$ 为常数。活塞与气缸的热容及活塞与气缸间摩擦均可忽略, 整个系统都是绝热的。初始时活塞位置固定, 气体体积为 V_0 , 温度为 T_0 。活塞被放松后将振动起来, 最后活塞静止于具有较大体积的新的平衡位置, 不考虑活塞外的环境压强。试问: (1) 气体的温度是升高、降低, 还是保持不变? (2) 气体的熵是增加, 减少还是保持不变? (3) 计算气体的末态温度 T 。

【分析】: 从活塞被放松以后振动起来可以知道, 活塞被放松以前气缸

内气体的压强 p_0 应该大于活塞加上重物所产生的压强 p (即 $p_0 > p = Mg/A$, 因为不考虑活塞外的环境压强, 末态时气缸内气体的压强完全由活塞及重物的重量产生)。活塞被放松后破坏了气体的力学平衡条件, 因而这是一个不可逆过程。最后达到平衡态的压强就是 p 。

【解】: (1) 按照热力学第一定律, $dU = -pdV + dQ$, 因为 $dV > 0$, 气体对外做功, 又整个系统都是绝热的 $dQ = 0$, 所以 $dU < 0$ 。又因为理想气体内能仅为温度的函数, 故气体温度降低。

(2) 此过程为一不可逆绝热过程, 气体的熵增加。

(3) 设末态气体的体积为 V , 活塞被放松以后达到新的平衡位置的过程中, 气体把活塞及重物抬高了一定高度, 气体对重物 (也就是外界) 做的功为

$$W' = (Mg/A) \cdot (V - V_0) = -W$$

其中 W 为外界对系统做的功。考虑到气缸内气体为 1 mol , 设末态气体的温度为 T , 根据理想气体方程, 在末态有

$$(Mg/A)V = RT$$

系统是绝热的, $Q = 0$, 由热力学第一定律得到

$$\Delta U = W$$

对于 1 mol 理想气体 $\Delta U = C_{V,m}(T - T_0)$

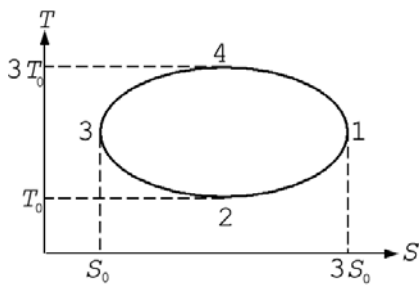
由以上的式子得到

$$(C_{V,m} + R)T = C_{p,m}T = (Mg/A)V_0 + C_{V,m}T_0$$

两边分别除以 $C_{V,m}$, 最后得到气体的末态温度

$$T = \frac{1}{\gamma} \left[T_0 + \frac{Mg}{AC_{V,m}} V_0 \right]$$

5.3.5 有一热机循环, 它在 $T-S$ 图上可表示为其半长轴和半短轴分别平行于 T 轴及 S 轴的椭圆。循环中熵的变化范围为从 S_0 到 $3S_0$, T 的变化范围为 T_0 到 $3T_0$, 试求该热机的效率。



【解】：依题意，画出示意图如图，椭圆的中心坐标为 $(2T_0, 2S_0)$ ，其半长轴和半短轴分别为 S_0 、 T_0 。椭圆方程为：

$$\frac{(S-2S_0)^2}{(2S_0)^2} + \frac{(T-2T_0)^2}{(2T_0)^2} = 1$$

椭圆的面积 $S_{\text{椭圆}} = \pi T_0 S_0$ （说明：虽然我们没有学到过椭圆面积公式，但是圆和椭圆的区别仅在于：圆的半长轴和半短轴是相等的，所以可以估计到椭圆的面积应该是 π 和半长轴，半短轴的连续相乘）。 $T-S$ 图上顺时针循环的面积就是热机净吸收的热量，也就是热机对外所作的功 W ，

$$W = \pi T_0 S_0$$

$3 \rightarrow 4 \rightarrow 1$ 的过程熵增加，它吸收的热量为 $3 \rightarrow 4 \rightarrow 1$ 曲线下面的面积

$$Q_{\text{吸}} = \frac{\pi T_0 S_0}{2} + 2T_0 \cdot 2S_0 = \left(\frac{\pi}{2} + 4\right) T_0 S_0$$

热机的效率

$$\eta = \frac{W}{Q_{\text{吸}}} = \frac{2\pi}{\pi + 8}$$

5.3.6 理想气体经历一顺时针可逆循环，其循环过程在 $T-S$ 图上表示为从 300 K 、 $1 \times 10^6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ 的状态等温地变为 300 K 、 $5 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ 的状态，然后等熵地变为 400 K 、 $5 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ 的状态，最后按一条直线变回到 300 K 、 $1 \times 10^6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ 的状态。试求循环效率及它对外所作的功。

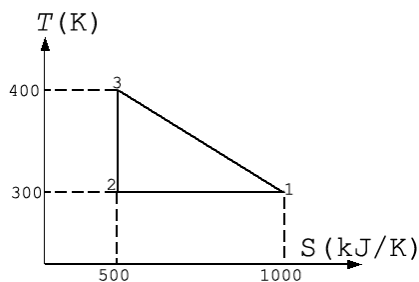
【解】：循环过程如图所示， $1 \rightarrow 2$ 过程为等温过程，熵是减小的，释放的热量为 $Q_{\text{放}} = T_1(S_1 - S_2)$ 。 $2 \rightarrow 3$ 过程为等熵过程，是绝热的。 $3 \rightarrow 1$ 的过程方程为 $T = -2 \times 10^{-4} S + 500$ ，熵是增加的，它吸收热量

$$Q_{\text{吸}} = \int_{S_3}^{S_1} T dS = \int_{S_3}^{S_1} (-2 \times 10^{-4} S + 500) dS = 17.5 \times 10^7 \text{ J}$$

系统在整个循环过程中对外作的功为图中所围三角形的面积，即

$$W = S_{1231} = 2.5 \times 10^7 \text{ J}$$

所以循环效率为



$$\eta = \frac{W}{Q_{\text{吸}}} = \frac{2.5 \times 10^7}{17.5 \times 10^7} = \frac{1}{7}$$

5.3.7 绝热壁包围的气缸被一绝热活塞分隔成 A、B 两室。活塞在气缸内可无摩擦地自由滑动。A、B 内各有一摩尔双原子分子理想气体。初始时气体处于平衡态，它们的压强、体积、温度分别为 p_0 、 V_0 、 T_0 。A 室中有一电加热器使之徐徐加热，直到 A 室中压强变为 $2p_0$ ，试问：（1）最后 A、B 两室内气体温度分别是多少？（2）在加热过程中，A 室气体对 B 室作了多少功？（3）加热器传给 A 室气体多少热量？（4）A、B 两室的总熵变是多少？

【分析】 这是热力学第一定律和第二定律相结合的习题，在通常的热力学第一定律习题中再附加求熵变。注意气缸和活塞都是绝热的。A 对 B 的影响是通过活塞的做功来实施的，而 A、B 的压强始终相等。A、B 的总体积不变。

【解】 （1）B 经历的是准静态绝热过程，设 B 的末态温度与体积分别为 T_B 、 V_B ；A 的末态温度与体积分别为 T_A 、 V_A 。而双原子分子理想气体的 $\gamma = 7/5$ 。则应该有

$$\frac{(2p_0)^{\gamma-1}}{T_B^{\gamma}} = \frac{p_0^{\gamma-1}}{T_0^{\gamma}}$$

所以 B 室气体温度

$$T_B = 2^{(\gamma-1)/\gamma} T_0 = 2^{2/7} T_0 \approx 1.22 T_0。$$

另外， $p_0 V_0^{\gamma} = 2p_0 \cdot V_B^{\gamma}$ ，可以得到

$$V_B = 2^{-5/7} V_0 = 0.61 V_0$$

而

$$V_A = 2V_0 - V_B = 2V_0 - 0.61V_0 = 1.39V_0。$$

对 A 应用理想气体方程，得到 A 室气体温度

$$T_A = \frac{2p_0 V_A}{p_0 V_0} \cdot T_0 = 2 \times 1.39 T_0 = 2.78 T_0$$

(2) 由于气缸和活塞都是绝热的, A 室气体对 B 室气体作的功就是 B 室气体内能的增加 (注意 A 室气体和 B 室气体都是 1 摩尔)

$$W = \Delta U_B = C_{V,m}(T_B - T_0) = (5/2)R \times (1.22T_0 - T_0) = 0.55RT_0$$

(3) 加热器传给 A 室的热量等于 A 室气体和 B 室气体内能增量的和。

$$\Delta Q = \Delta U_A + \Delta U_B = C_{V,m}(2.78T_0 - T_0) + 0.55RT_0 = 5RT_0$$

(4) 按照理想气体熵变公式, 可以知道

$$\Delta S_A = C_{p,m} \ln \frac{T_A}{T_0} - R \ln \frac{2p_0}{p_0} = 2.885 R,$$

$$\Delta S_B = C_{p,m} \ln \frac{T_B}{T_0} - R \ln \frac{2p_0}{p_0} = 2.83 \times 10^{-3} R$$

其总熵变为 $\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B \doteq 2.89 R$

5.3.8 在一绝热容器中, 质量为 m , 温度为 T_1 的液体和相同质量但温度为 T_2 的同种液体在一定压强下混合后达到新的平衡态, 求系统从初态变到终态熵的变化, 并说明熵是增加的。设已知液体定压比热容为常数 c 。应该注意: 液体的体膨胀系数是非常小的。

【分析】: (1) 以前我们讨论的都是理想气体的熵变。对于液体, 由于液体的体膨胀系数非常小, 所以液体的熵变仅和温度的变化有关。(2) 在讨论两不同种类的液体 (或者气体) 的相互混合以后的熵的变化时应该考虑到由于扩散 (即化学平衡条件被破坏) 而导致的熵变。由于本题中是同种类液体的混合, 它不会产生混合熵。

【解】 混合前后的内能是不变的, 设混合后的平衡温度为 T , 则

$$mc(T_1 - T) = mc(T - T_2), \quad T = (T_1 + T_2)/2$$

混合前后液体“1”和液体“2”的熵变分别为

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^T mcdT/T = mc \ln(T/T_1)$$

$$\Delta S_2 = \int_{T_2}^T mcdT/T = mc \ln(T/T_2)$$

混合前后的总熵变为

$$\Delta S = mc \ln \left(\frac{T^2}{T_1 T_2} \right) = mc \ln \left(\frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2} \right)$$

因为 $(T_1 + T_2)^2 > 4T_1T_2$ [利用 $(T_1 - T_2)^2 > 0$ 关系可以得到] , 所以 $\Delta S > 0$, 即总熵是增加的。这符合熵增加原理。

5.3.11 已知 $24\ ^\circ\text{C}$ 、 $2\,982.4\ \text{Pa}$ 的饱和水蒸汽的比焓 (比焓是单位质量的焓) 是 $2\,545.0\ \text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, 而在同样条件下的水的比焓是 $100.59\ \text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, 求 $1\ \text{kg}$ 这种水蒸汽变为相同条件下的水的熵变。

【解】: 水蒸汽凝结为相同温度下的水是在等压条件下进行的, 它释放的热量就是焓的变化。 $1\ \text{kg}$ 这种水蒸汽凝结为水释放的热量的数值为

$$\Delta Q = (2\,545.0 - 100.59)\ \text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} = 2444.4\ \text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

水蒸汽变为相同条件下的水的熵变为

$$\Delta S = \Delta Q / T = -8.25\ \text{kJ} \cdot \text{K}^{-1}$$