夏学期第五次作业参考答案

可逆过程热力学与第二定律

2024 年 6 月 6 日

1 阅读第一版教材 P173 例 5.1，并完成该例题的练习。

例 5.1：验证，尽管图 1（教材图 5.13）中的环路不是卡诺循环，He 经历图 1 所示可逆环路总熵变等于零。$T_{热} = 400\,\mathrm{K}$，$T_{冷} = 300\,\mathrm{K}$。最小体积为 1 L，等温膨胀结束时，汽缸体积等于 2 L，系统最大压强为 400 kPa。

练习：利用例题提供的相关数据，计算过程（1）和过程（2）熵的实际值。

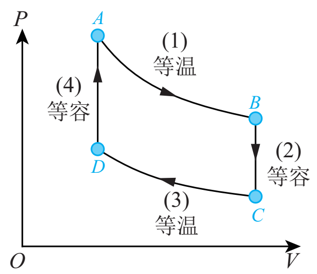

图 1 等温-等容可逆环路示意图

解 熵是状态函数，应该计算的是过程的熵变。从 A 点的状态可求出 He 气的物质的量 $n = 0.1203\,\mathrm{mol}$，热容 $C_V = \frac{3}{2}nR = 1.500\,\mathrm{J/K}$。

熵变可用课堂上推导的熵变公式来求。等温过程（1）的熵变

$$\Delta S_1 = nR\ln\frac{V_{终}}{V_{始}} = 0.6931\,\mathrm{J/K},$$

等容过程（2）的熵变

$$\Delta S_2 = C_V\ln\frac{T_{终}}{T_{始}} = -0.4315\,\mathrm{J/K}.$$

提示 像这样的简单系统（条件具体是什么？），任何过程的系统熵变可看做等温和等容过程的结合，

$$\Delta S = nR\ln\frac{V_{终}}{V_{始}} + C_V\ln\frac{T_{终}}{T_{始}}.$$

2 在图 1 的环路示意图中，我们把小体积的等容线画的比大体积的等容线要长。如果假设横纵坐标都是线性的，你认为画法合理吗？请定量证明你的答案。

解 两条等容线都从 $T_{冷}$ 延伸到 $T_{热}$，等容线的长度就是两个状态的压强差。因此

$$等容线的长度 = \Delta P = P_{热} - P_{冷} = \frac{nRT_{热}}{V} - \frac{nRT_{冷}}{V} = \frac{nR}{V}(T_{热} - T_{冷}).$$

各项都是正值，可见体积小，等容线的长度越长。

3 尽管在上题里两条等容线不一样长。但是，如果用两条等容线连接两条固定的等温线，两条等容线的熵变永远相等，而与等容线的位置无关。系统为组分不变的封闭系统，非机械功等于零，气体为单原子理想气体。请证明之。

解 可以直接求出等容过程的熵变，

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_{终}}{T_{始}}.$$

对于单原子理想气体，$C_V = \frac{3}{2}nR$。可见，对于两条固定的等温线，$T_{终}$ 和 $T_{始}$ 都是确定的，熵变也是确定的。

4 我们说，卡诺循环不是唯一的熵变等于零的环路，或者说卡诺循环不是证明熵为状态函数的唯一方式。我们来考虑一个现实中容易实现的循环。一个理想弹性气球，其中封闭了 2 mol Ar 气、温度为 300 K、压强为 2 bar。该气球被封闭在一个刚性导热汽缸中，汽缸顶部为一个摩擦系数非常大的活塞、活塞被钉子别住，初始力学平衡由大气（1 bar）和别钉提供。移除钉子，活塞的摩擦维持系统压强与外压强之差接近零、活塞极其缓慢地朝上移动致系统压强等于 1 bar。此时，环境温度开始缓慢减低、并维持系统与环境温度相差极小。直至气球的体积回复到原始体积，再用钉子别住活塞，缓慢升高温度、维持环境与系统温度相差极小，直至系统的温度与压强恢复到初始值。请在 P-V 图上画出各个过程，然后计算各个过程的熵变、环路的熵变、以及环境熵变。

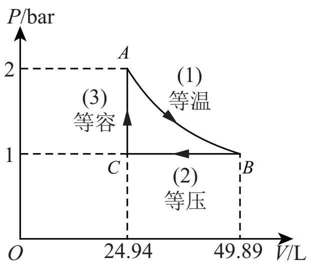

图 2 另一个熵变等于零的环路

解 在 P-V 图上绘制过程如图 2 所示。注意到每一步系统与环境的强度性质都相差极小，因此系统和环境熵变都可以用 $\Delta S = \int_{始}^{终} \frac{dq_{可逆}}{T}$ 来计算。

过程（1），$V_A = 24.94\,\mathrm{L}$，$V_B = 49.89\,\mathrm{L}$，

$$\Delta S_1 = \int_A^B \frac{dq}{T} = nR \ln \frac{V_B}{V_A} = 11.53\,\mathrm{J/K},$$

$$\Delta S_{环,1} = \int_A^B \frac{dq_{环}}{T_{环}} = -\int_A^B \frac{dq}{T} = -11.53\,\mathrm{J/K}.$$

过程（2），$T_B = 300\,\mathrm{K}$，$T_C = 150\,\mathrm{K}$，$C_P = \dfrac{5}{2}nR = 41.57\,\mathrm{J/K}$。

$$\Delta S_2 = \int_B^C \frac{\mathrm{d}q}{T} = C_P \ln\frac{T_C}{T_B} = -28.82\,\mathrm{J/K},$$

$$\Delta S_{环,2} = \int_B^C \frac{\mathrm{d}q_{环}}{T_{环}} = -\int_B^C \frac{\mathrm{d}q}{T} = 28.82\,\mathrm{J/K}.$$

过程（3），$T_A = 300\,\mathrm{K}$，$C_V = \dfrac{3}{2}nR = 24.94\,\mathrm{J/K}$。

$$\Delta S_3 = \int_C^A \frac{\mathrm{d}q}{T} = C_V \ln\frac{T_A}{T_C} = 17.29\,\mathrm{J/K},$$

$$\Delta S_{环,3} = \int_C^A \frac{\mathrm{d}q_{环}}{T_{环}} = -\int_C^A \frac{\mathrm{d}q}{T} = -17.29\,\mathrm{J/K}.$$

整个环路，

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 0, \quad \Delta S_{环} = 0.$$

5 上题同样的系统，我们把气球突然置于一个真空汽缸中，体积增加到与真空汽缸容器相同、等于原体积 2 倍。然后，推动汽缸的活塞，缓慢地把汽缸压缩到气体的原始体积。整个过程的环境和系统温度一直维持 300K。请计算该环路过程中每一步的系统熵变和环境熵变，然后加起来得到环路整体的系统熵变和环境熵变。请对比本题与上题的环路的系统熵变与环境熵变，符合你的预期吗？

解 真空膨胀记为过程（1），可逆定温压缩记为过程（2）。
过程（1），$\dfrac{V_{终}}{V_{始}} = 2$。

$$\Delta S_1 = nR \ln\frac{V_{终}}{V_{始}} = 11.53\,\mathrm{J/K},$$

$$q_1 = \Delta U_1 - w_1 = 0,$$

$$\Delta S_{环,1} = \frac{q_{环,1}}{T_{环}} = -\frac{q_1}{T} = 0.$$

过程（2）是可逆的，$\dfrac{V_{终}}{V_{始}} = \dfrac{1}{2}$。

$$\Delta S_2 = \frac{q_2}{T} = nR \ln\frac{V_{终}}{V_{始}} = -11.53\,\mathrm{J/K},$$

$$\Delta S_{环,2} = \frac{q_{环,2}}{T_{环}} = -\frac{q_2}{T} = 11.53\,\mathrm{J/K}.$$

环路的系统熵变和环境熵变

$$\Delta S = 0, \quad \Delta S_{环} = 11.53\,\mathrm{J/K}.$$

6 还是一样的系统与同样的起始状态，某同学做出了一个完全没有摩擦的活塞（当然保障气密）。重复第 4 题的实验的第一步，活塞将快速从初始位置跑到第 4 题第一步的终态位置。

请计算该过程在本题条件下的功、热、熵，然后判断该过程是否可逆。请对比本题的可逆性与第 4 题第一步可逆性的差异。至此，我们能不能说，只要有摩擦生热的过程就不可逆、没有摩擦生热的过程就可逆嘛？

解 这是等外压膨胀，$P_{外} = 1\,\text{bar}$，$\Delta V = 24.94\,\text{L}$。

$$w = -P_{外}\Delta V = -2494\,\text{J},$$

$$\Delta U = 0,$$

$$q = \Delta U - w = 2494\,\text{J},$$

$$\Delta S_{环} = \frac{q_{环}}{T_{环}} = \frac{-q}{T_{环}} = -8.314\,\text{J/K}.$$

熵是状态函数，系统熵变与第 4 题中相同，$\Delta S = 11.53\,\text{J/K}$。所以总熵变

$$\Delta S_{总} = \Delta S + \Delta S_{环} = 3.212\,\text{J/K},$$

这个过程是不可逆的。“只要有摩擦生热的过程就不可逆、没有摩擦生热的过程就可逆”的说法是不正确的。