夏学期第六次作业

1. 阅读 P173 例 5.1，并完成该例题的练习。

验证，尽管图 1 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。

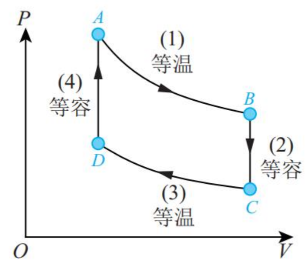


图 1　等温-等容可逆环路示意图

解 例题中已作全面分析，He 的物质的量 $n = 0.1203\ \mathrm{mol}$，热容 $C_V = \frac{3}{2}nR = 1.5\ \mathrm{J/K}$。$\Delta S_1 = nR\ln\frac{V_B}{V_A} = 0.693\ \mathrm{J/K}$，$\Delta S_2 = C_V\ln\frac{T_C}{T_B} = -0.432\ \mathrm{J/K}$。

2. 第五章习题 20、21

20. 在 1 bar 条件下，1 mol 水蒸汽在 373.15 K（水的沸点）时冷凝为液态水，该过程的焓变大约为 40 kJ/mol。请计算该过程中，系统的熵变、环境的熵变、总熵变。提示：该过程为平衡条件下的相变。

解： 平衡状态下：

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$$

$$\Delta S_{系统} = \frac{\Delta H}{T} = -\frac{40\ 000}{373.15}\ \mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}} = -107.2\ \mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$$

由于该温度下相变为可逆过程，因此

$$\Delta S_{总} = 0$$

$$\Delta S_{环境} = 107.2\ \mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$$

根据上题的数据，请计算系统熵变对应的给定过程发生的概率。同时，请计算在此过程中，环境熵变对应的过程发生概率。当然，你也应该可以算出，在此过程中“环境与系统的总概率”。根据统计热力学的基本知识，我们以一个过程终态对始态的权重比为该过程的概率。研究一下你的结果。看看它们能够给你些什么启示。

在“上题”中得到 $\Delta S_{系统} = -107.2\ \mathrm{J/K}$，$\Delta S_{环境} = 107.2\ \mathrm{J/K}$，$\Delta S_{总} = 0$。

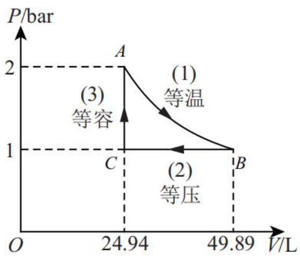
解 系统熵变对应过程发生的相对概率 $p_{系统} = \mathrm{e}^{\Delta S_{系统}/k} = \mathrm{e}^{-7.76\times10^{23}}$。

环境熵变对应过程发生的相对概率 $p_{环境} = \mathrm{e}^{\Delta S_{环境}/k} = \mathrm{e}^{7.76\times10^{23}}$。

环境与系统的总概率 $p_{总} = \mathrm{e}^{\Delta S_{总}/k} = 1$。

总概率等于 1，说明发生相变和不发生相变的概率相等，系统与环境处于平衡态，沸点下的相变为可逆过程。

3. 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。



解 P-V 图如图 2 所示。整个过程都满足系统环境压强之差接近零、温度相差极小，是可逆的。$T_A = T_B = 300$ K，$T_C = 150$ K，$C_V = \frac{3}{2}nR = 24.94$ J/K，$C_P = \frac{5}{2}nR = 41.57$ J/K。下面计算各个过程的系统和环境熵变。

过程 (1)，$\Delta S_1 = \int_A^B \frac{\mathrm{d}q}{T} = nR\ln\frac{V_B}{V_A} = 11.53$ J/K。$\Delta S_{1,环} = \int_A^B \frac{\mathrm{d}q_环}{T_环} = -\int_A^B \frac{\mathrm{d}q}{T} = -11.53$ J/K。

过程 (2)，$\Delta S_2 = \int_B^C \frac{\mathrm{d}q}{T} = C_P \ln\frac{T_C}{T_B} = -28.81$ J/K。$\Delta S_{2,环} = -\int_B^C \frac{\mathrm{d}q}{T} = 28.81$ J/K。

过程 (3)，$\Delta S_3 = \int_C^A \frac{\mathrm{d}q}{T} = C_V \ln\frac{T_A}{T_C} = 17.29$ J/K。$\Delta S_{3,环} = -\int_C^A \frac{\mathrm{d}q}{T} = -17.29$ J/K。

整个环路，$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 0$。环境的熵变当然也等于 0。

4. 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 把过程分解为：第一步，真空膨胀；和第二步，可逆压缩。

第一步，$\Delta S_1 = nR\ln\frac{2V}{V} = 11.53$ J/K，$\Delta S_{1,环} = \frac{q_环}{T_环} = \frac{w-\Delta U}{T_环} = 0$。

第二步，$\Delta S_2 = nR\ln\frac{V}{2V} = -11.53$ J/K，$\Delta S_{2,环} = -\int_{始}^{终} \frac{\mathrm{d}q}{T} = -\Delta S_2 = 11.53$ J/K。

整个环路，$\Delta S = 0$，$\Delta S_环 = 11.53$ J/K。环路的系统熵变总是 0，但因为这题中有不可逆过程，环境熵变大于 0。

5. 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 3 题的实验的第一步，活塞将快速从初始位置跑到第 3 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 3 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 功 $w=-P_{外}\Delta V=-2495\ \mathrm{J}$，热 $q=\Delta U-w=2495\ \mathrm{J}$。因为是理想气体的等温过程，$\Delta U=\Delta H=0$。系统熵变还是相同的 $\Delta S=11.53\ \mathrm{J/K}$，因为熵是状态函数。吉布斯自由能变 $\Delta G=\Delta H-T\Delta S=-3459\ \mathrm{J}$

环境熵变 $\Delta S_{环}=-\frac{q}{T_{环}}=-8.32\ \mathrm{J/K}$。因为总熵变 $\Delta S_{总}=\Delta S+\Delta S_{环}=3.21\ \mathrm{J/K}>0$，所以过程不可逆。

因此，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。