

大学物理 B(1)

期末考试

6月14日（下周三）9:00 ~ 11:00

六教-6C201：计算机系、软件学院

六教-6C202：其他院系

请在网络学堂核对自己的期中占比！

考试范围

第6章 振动

第7章 波动

第9章 温度和气体动理论

第10章 热力学第一定律

第11章 热力学第二定律

教学大纲与教材标记不完全符合。有出入的部分：

“*两个相互垂直的简谐运动的合成”

“*玻尔兹曼分布律”

“*范德瓦尔斯方程”

“*非平衡态 输运过程”

“*温熵图”

以上节教材里都是打星号的，但大纲里是要求的，考试有可能涉及。

The only way to rise above the
“popular” level in any science
is to learn to solve problems,
even if most simple at the
beginning.

在任何一门科学中，超越“大
众”水平的唯一方法就是学会解决
问题，即使是在开始时最简单
的问题。



1. 有人说，计算不可逆过程的熵变可以用可逆过程代替，那么绝热自由膨胀的熵变可以用可逆绝热过程计算，是否正确？ [填空1] （填“是”或“否”）
可用一个什么过程来计算？ [填空2]

解：绝热自由膨胀因为初末态的温度相等，可以设计一个可逆的等温膨胀过程（而非可逆绝热过程）来计算其熵变。该等温膨胀过程会吸热，因此熵是增大的。

注解：绝热自由膨胀过程初末态，不可能出现在同一个绝热可逆过程。

2. 速率分布函数 $f(v)$ 的物理意义是

- ☐ A 具有速率 v 的分子占总分子数的百分比
- ☒ B 速率分布在 v 附近的单位速率间隔中的分子数占总分子数的百分比
- ☐ C 具有速率 v 的分子数
- ☐ D 速率分布在 v 附近的单位速率间隔中的分子数

提交

3. 在一容积不变的封闭容器内理想气体分子的平均速率若提高为原来的2倍，则

- ☐ A 温度和压强都提高为原来的2倍
- ☐ B 温度为原来的2倍，压强为原来的4倍
- ☐ C 温度为原来的4倍，压强为原来的2倍
- ☒ D 温度和压强都为原来的4倍

$$\frac{1}{2} m \overline{v^2} = \overline{\epsilon_k} = \frac{3}{2} kT$$

方均根速率

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}$$

最概然速率 v_p

$$f'(v) = 0$$

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}}$$

平均速率

$$\overline{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}}$$

4. 常温下，当1摩尔水蒸气通过电解分解成同温度的氢气和氧气时，热运动动能增加了百分之几？

☒ A 25%

☐ B 50%

☐ C 10%

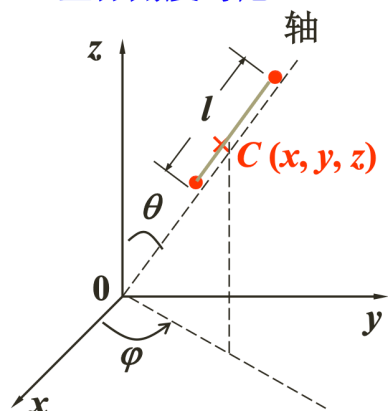
☐ D 5%

提交

2. 双原子分子 (biatomic molecule)

如: O_2 , H_2 , CO ... 总自由度 6

整体角度考虑



质心C平动: (x, y, z)

$t=3$ — 平动自由度

轴取向: (θ, φ)

r — 转动(rotation)自由度

$r=2$

距离 l 变化:

v — 振动(vibration)自由度,

$v=1$

总自由度:

$$i = t + r + v = 6$$

3. 多原子分子 (multi-atomic molecule)

如: H_2O , NH_3 , ...

N : 分子中的原子数

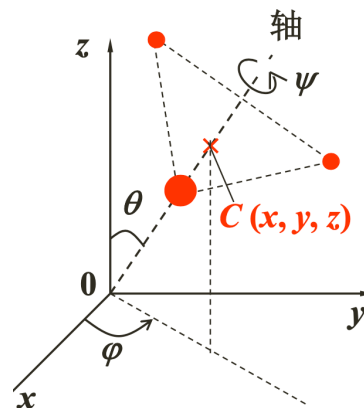
总自由度 $3N$

$$i = t + r + v = 3N$$

$t=3$

$r=3$ (θ, φ, ψ)

$$v = 3N - 6$$



若 N 个原子都在一条直线 (CO_2), 整体转动自由度 $r=2$

N 个原子振动自由度 $v = 3N - 5$

解：常温下，振动能级不被激发，水分子可看成刚性的，不计振动自由度，故有6个自由度，热运动动能为 $\frac{6}{2}kT$ 。

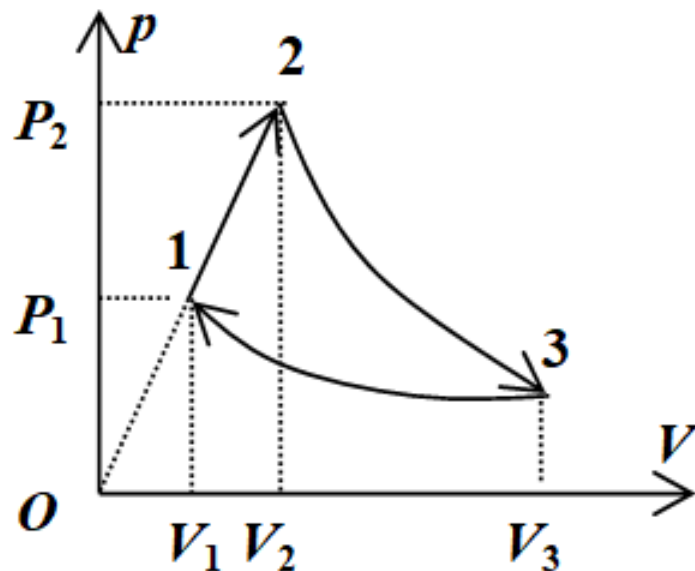
氢气和氧气都是双原子分子，有5个自由度，热运动动能为 $\frac{5}{2}kT$ 。

所以当1摩尔水蒸气分解成同温度的氢气和氧气时，氢气为1摩尔，氧气为0.5摩尔(一个水分子中只有一个氧原子)，热运动动能增加了

$$\left(\frac{5}{2}RT + \frac{1}{2} \frac{5}{2}RT - \frac{6}{2}RT\right) / \frac{6}{2}RT = 25\%$$

【例5】 1 mol刚性双原子分子理想气体作可逆循环，其中1—2为直线（延长线过 O ），2—3为绝热线，3—1为等温线。已知 $T_2=2T_1$ ， $V_3=8V_1$

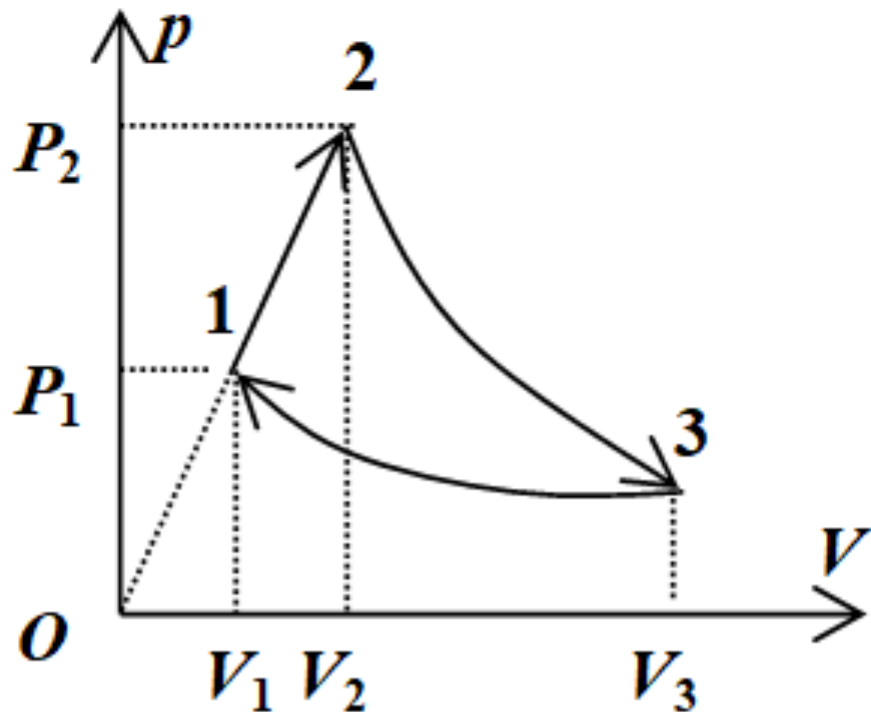
求：（1）每个过程的 Q ， ΔE ， A （用 RT_1 表示）
（2）循环效率



7

解：

(1)对1—2的
直线过程有：



$$C_V = \frac{i}{2}R \quad C_P = (1 + \frac{i}{2})R \quad \gamma = \frac{2+i}{i}$$

$$\Delta E_1 = C_V (T_2 - T_1) = \frac{5}{2}R(2T_1 - T_1) = \frac{5}{2}RT_1$$

$$A_1 = \frac{1}{2}(p_2V_2 - p_1V_1) = \frac{1}{2}RT_2 - \frac{1}{2}RT_1 = \frac{1}{2}RT_1$$

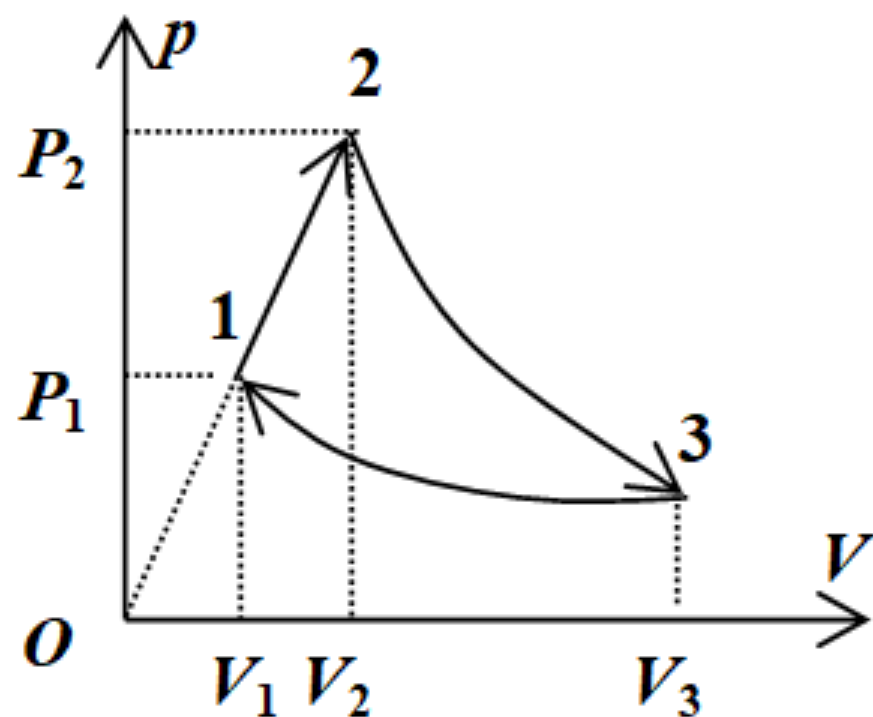
$$Q_1 = \Delta E_1 + A_1 = 3RT_1$$

对2—3的绝热膨胀
过程有：

$$Q_2 = 0$$

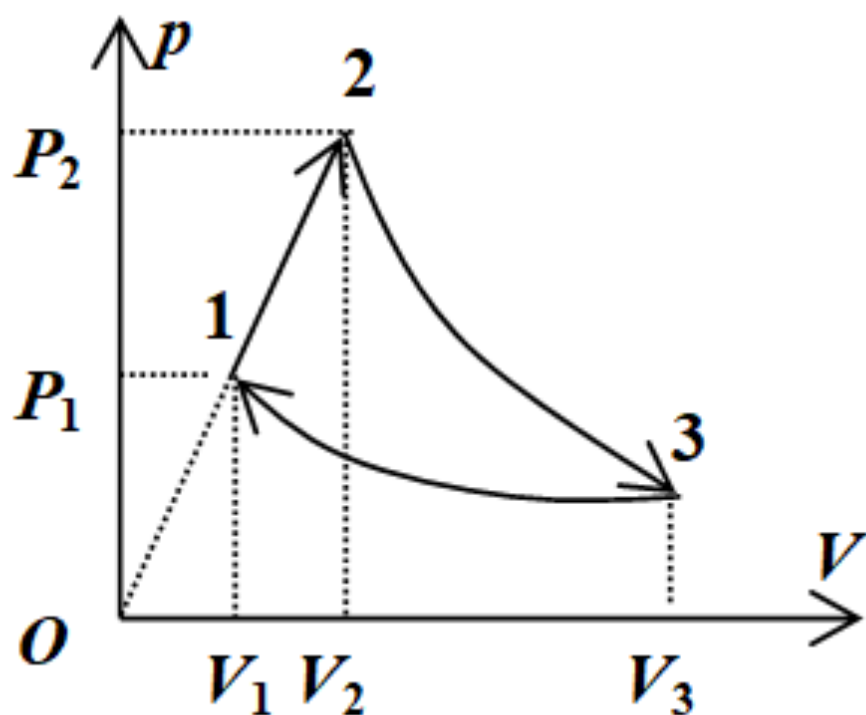
$$\Delta E_2 = C_V(T_3 - T_2) = \frac{5}{2}R(T_1 - T_2) = -\frac{5}{2}RT_1$$

$$A_2 = -\Delta E_2 = \frac{5}{2}RT_1$$



对3—1的等温
压缩过程有：

$$\Delta E_3 = 0$$



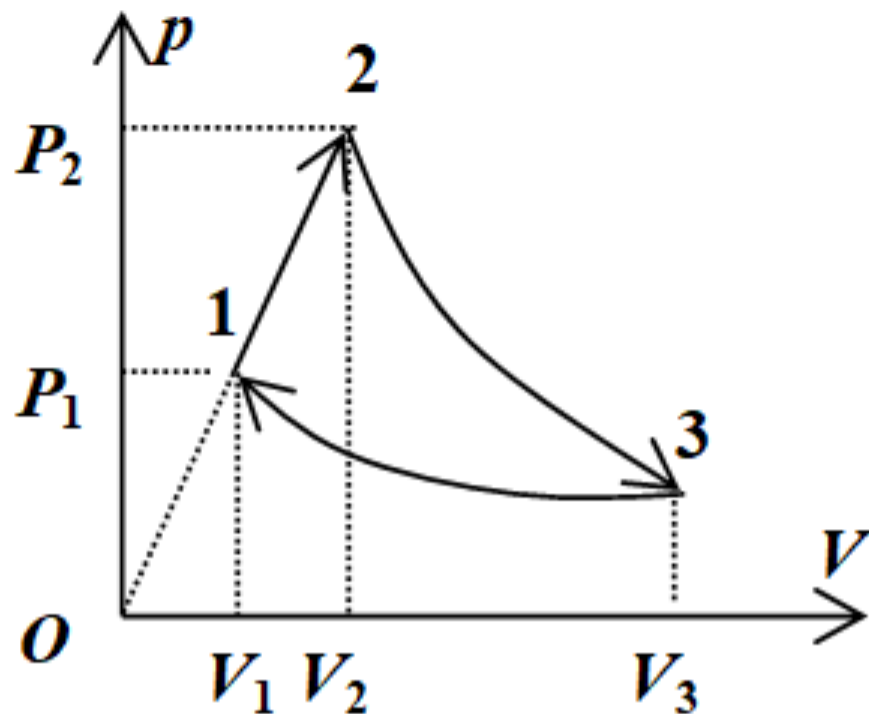
$$A_3 = -RT_1 \ln(V_3/V_1) = -RT_1 \ln(8V_1/V_1) = -2.08RT_1$$

$$Q_3 = A_3 = -2.08RT_1$$

(2) 循环效率

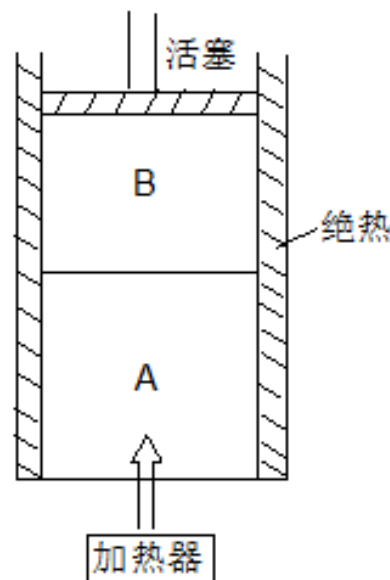
热机效率：
(efficiency)

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$



$$\eta = 1 - |Q_3|/Q_1 = 1 - 2.08RT_1/3RT_1 = 30.7\%$$

【例6】右图为一气缸，除底部导热外，其余部分都是绝热的。其容积被一位置固定的轻导热板隔成相等的两部分A和B，其中各盛有1mol的理想氮气。今将335J的热量缓慢地由底部传给气体，设活塞上的压强始终保持为1atm。



- (1) 求A，B两部分温度的改变及吸收的热量（导热板的吸热、活塞的重量及摩擦均不计）；
- (2) 若将位置固定的导热板换成可自由滑动的绝热隔板，上述温度改变和热量又如何？

解：（1）轻板导热： $T_A = T_B$
（ $\Delta T_A = \Delta T_B = \Delta T$ ）

A 等容过程：（ $i=5$ 双原子分子）

$$\Delta Q_A = \Delta E_A + W = \Delta E_A = C_{v,m} \Delta T = \frac{i}{2} R \Delta T$$

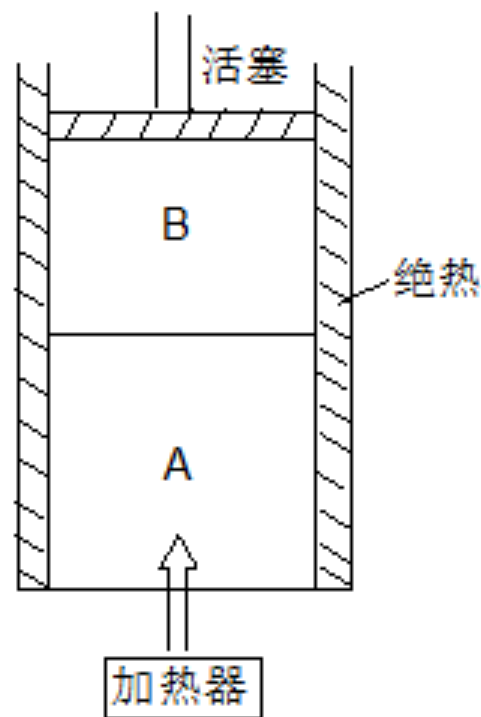
B 等压过程：

$$\Delta Q_B = \Delta E_B + W = C_{p,m} \Delta T = \frac{i+2}{2} R \Delta T$$

$$Q = \Delta Q_A + \Delta Q_B = \left(\frac{i}{2} + \frac{i+2}{2} \right) R \Delta T \Rightarrow \Delta T = \frac{Q}{(i+1)R} = \frac{335}{6 \times 8.31} \approx 6.72 \text{ K}$$

$$\Delta Q_A = \frac{i}{2} R \Delta T = \frac{5}{2} \times 8.31 \times 6.72 = 139 \text{ J}$$

$$\Delta Q_B = Q - \Delta Q_A = 335 - 139 = 196 \text{ J}$$



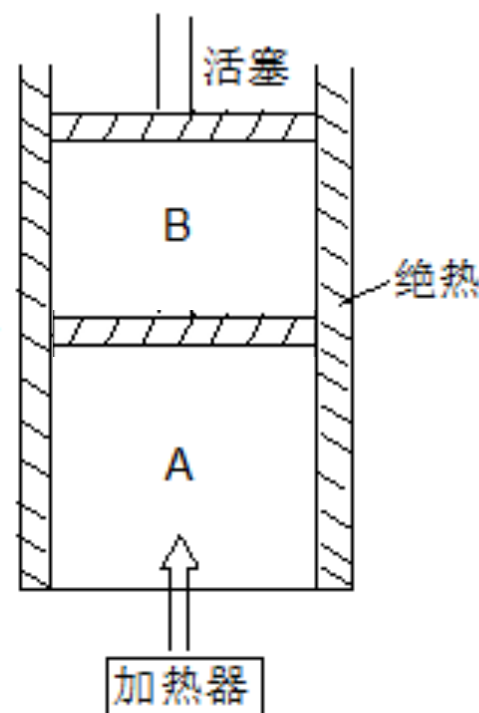
(2) 导板自由滑动且绝热:

A 等压膨胀过程

$$\Delta Q_A = Q = C_{p,m} \Delta T_A \Rightarrow \Delta T_A = \frac{Q}{\frac{i+2}{2} \times R} = \frac{335}{3.5 \times 8.31} \approx 11.5 \text{ K}$$

B 等压绝热过程

$$\Delta Q_B = C_{p,m} \Delta T_B = 0 \Rightarrow \Delta T_B = 0$$



物理图像：过程中绝热隔板上升，同时活塞也上升。

B中气体经历绝热过程且保持压强不变、温度不变，必然体积也不变，整个气体向上平移。**A**中气体对它做的功等于它对活塞做的功，所以它对外做的净功为零，系统内能不变。

【例7】将温度为312K、质量为2.00kg的水与300K、1.00kg的水相混合。设混合前后二者压强相同，且已知水的比热为 $4.18 J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$ 。试问：

- (1) 混合后的熵增为多少？
- (2) 在达到热平衡后，由于涨落缘故使2kg水的温度恢复到312K、1kg水的温度恢复到300K（即混合前的状态）的概率是多少？

【例7】 将温度为312K、质量为2.00kg的水与300K、1.00kg的水相混合。设混合前后二者压强相同，且已知水的比热为 $4.18J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$ 。试问：

(1) 混合后的熵增为多少？

(2) 在达到热平衡后，由于涨落缘故使2kg水的温度恢复到312K、1kg水的温度恢复到300K（即混合前的状态）的概率是多少？

解： (1) 令 $T_1 = 312K, M_1 = 2kg, T_2 = 300K, M_2 = 1kg$

设混合后平衡温度为T，可列出热平衡方程

$$M_1 C (T_1 - T) = M_2 C (T - T_2)$$

得：
$$T = \frac{M_1 T_1 + M_2 T_2}{M_1 + M_2} = \frac{2.00 \times 312 + 1.00 \times 300}{2.00 + 1.00} = 308K$$

利用一可逆的等压过程来代替原过程求混合后的熵值增量：

$$\begin{aligned}\Delta S &= \Delta S_1 + \Delta S_2 = \int_{T_1}^T \frac{dQ_1}{T} + \int_{T_2}^T \frac{dQ_2}{T} \\&= \int_{T_1}^T \frac{M_1 C dT}{T} + \int_{T_2}^T \frac{M_2 C dT}{T} \\&= M_1 C \ln \frac{T}{T_1} + M_2 C \ln \frac{T}{T_2} \\&= 2.00 \times 10^3 \times 4.18 \times \ln \frac{308}{312} \\&\quad + 1.00 \times 10^3 \times 4.18 \times \ln \frac{308}{300} \\&= 2.13 J \cdot K^{-1}\end{aligned}$$

(2) 设开始时的热力学概率为 W_1 ，热平衡后的热力学概率为 W_2 ，则平衡后又回到原状态的概率 W 为

$$W = \frac{W_1}{W_2}$$

根据玻耳兹曼关系式，平衡后相对开始时的熵值增量为

$$\Delta S = k \ln W_2 - k \ln W_1 = k \ln \frac{W_2}{W_1}$$

$$W = \frac{W_1}{W_2} = \exp\left(-\frac{\Delta S}{k}\right)$$

$$= \exp\left(-\frac{2.13}{1.38 \times 10^{-23}}\right)$$

$$= \exp(-1.54 \times 10^{23})$$

显见，回到原来状态的可能性是非常小的。

【例8】两绝热容器A和B中各有同种理想气体 νmol ，A、B中气体的初状态分别为 V_1, p_1, T 和 V_2, p_2, T 。此后将两容器接通使其达到平衡，求这一过程中系统的熵变。判断

(1) 有人采用下述解法：

已知理想气体熵公式 $S = \nu C_{V,m} \ln T + \nu R \ln V + S_0$

由题设，在接通后温度T不变，A、B中的气体体积均扩展至 $V_1 + V_2$ ，所以

$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = \nu R \ln \frac{(V_1 + V_2)^2}{V_1 V_2}$$

又由理想气体状态方程有

$$p_1 V_1 = \nu RT = p_2 V_2$$

即
$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{p_2}{p_1}$$

由前面得到的
$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = \nu R \ln \frac{(V_1 + V_2)^2}{V_1 V_2}$$

得
$$\Delta S = \nu R \ln \frac{(p_1 + p_2)^2}{p_1 p_2}$$

结果是否正确？
为什么？

作答

解：（1）不合理。

可取一特例说明：设A, B 中的同种气体初态 $p_1 = p_2$ ，则接通后，由于状态相同，熵应不变。但将 $p_1 = p_2 = p$ 代入原式得

$$\Delta S = \nu R \ln \frac{(p_1 + p_2)^2}{p_1 p_2} = \nu R \ln 4 > 0 \quad \text{不合理。}$$

分析错误原因：当A, B接通达到平衡后，两部分气体压强相等，温度和质量也相同，所以最后两部分的体积相等，各占 $V' = (V_1 + V_2)/2$ ，而不是 $V_1 + V_2$ ，从而有理想气体熵公式

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \nu R \ln \frac{V'}{V_1} + \nu R \ln \frac{V'}{V_2} = \nu R \ln \frac{(V_1 + V_2)^2}{4V_1V_2} = \nu R \ln \frac{(p_1 + p_2)^2}{4p_1p_2}$$

这才是正确的结果。

(2) 若A,B为不同种气体，则存在混合熵，接通后气体体积均扩展至 $V_1 + V_2$ ，则原结果

$$\Delta S = \nu R \ln \frac{(p_1 + p_2)^2}{p_1 p_2}$$

正确

此问题是著名的吉布斯悖论，在宏观热力学范畴是难以理解甚至解决的，完全解释需要统计物理。根源在于微观粒子全同性原理所导致的同种气体分子的不可分辨性。

【例9】将温度为 -10°C 的 10g 冰块放进温度为 $+15^{\circ}\text{C}$ 的湖水中，试计算当冰块和湖水达到热平衡时，冰块和湖水这个系统熵的变化.

水的比热: $c_{\text{水}} = 4.18 \times 10^3 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$

冰的比热: $c_{\text{冰}} = 2.09 \times 10^3 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$

冰的溶解热 $\lambda_{\text{冰}} = 3.34 \times 10^5 \text{ J/kg}$

【例9】 将温度为 -10°C 的 10g 冰块放进温度为 $+15^{\circ}\text{C}$ 的湖水中，试计算当冰块和湖水达到热平衡时，冰块和湖水这个系统熵的变化。

水的比热： $c_{\text{水}} = 4.18 \times 10^3 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$

冰的比热： $c_{\text{冰}} = 2.09 \times 10^3 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$

冰的溶解热 $\lambda_{\text{冰}} = 3.34 \times 10^5 \text{ J/kg}$

解：由于湖水是巨大的热源，所以冰块与湖水在达到热平衡之前，将经历升温-溶解-升温三个阶段。忽略冰块的体积变化，则冰块与湖水之间只有热量交换。并通过设计可逆过程，实现上述热量交换过程。

$T_0 = -10^{\circ}\text{C}$ ， $T_1 = 0^{\circ}\text{C}$ ， $T_2 = +15^{\circ}\text{C}$ 。

在第一阶段：(注：下面的 $C_{\text{冰}}$ 、 $C_{\text{水}}$ 表示热容量)

$$TdS_{\text{冰}} = C_{\text{冰}} dT = dQ_{\text{冰}} = -dQ_{\text{湖}} = -T_2 dS_{\text{湖}}$$

从 T_0 积分到 T_1 ，可得

这一阶段的熵变

$$S_{\text{冰}} + S_{\text{湖}} = C_{\text{冰}} \ln\left(\frac{T_1}{T_0}\right) - \frac{C_{\text{冰}}(T_1 - T_0)}{T_2}$$

第二阶段： $T_1 S_{\text{冰}} = \lambda_{\text{冰}} m_{\text{冰}} = Q_{\text{冰}} = -Q_{\text{湖}} = -T_2 S_{\text{湖}}$

这一阶段的熵变

$$S_{\text{冰}} + S_{\text{湖}} = \frac{\lambda_{\text{冰}} m_{\text{冰}}}{T_1} - \frac{\lambda_{\text{冰}} m_{\text{冰}}}{T_2}$$

第三阶段： $TdS_{\text{水}} = C_{\text{水}} dT = dQ_{\text{水}} = -dQ_{\text{湖}} = -T_2 dS_{\text{湖}}$

从 T_1 积分到 T_2 ，可得这

一阶段的熵变

$$S_{\text{水}} + S_{\text{湖}} = C_{\text{水}} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - \frac{C_{\text{水}}(T_2 - T_1)}{T_2}$$

将上述三个阶段的熵变相加，即可得到总熵变。

$$\Delta S = 0.72 \text{ J/K} > 0$$

匀质细棒长度为 L ，质量线密度为 λ ，比热为 c . 开始时棒一端的温度为 T_0 ，另一端的温度为 $2T_0$ ，两端之间各处的温度按线性变化。棒与外界绝热，通过自身各部分之间的热传导，最后达到棒处处温度相同,试求棒的熵的增量。

分析：由两端温度及线性变化条件可知初态棒各处的温度分布。棒中任一小段从初态到终态所吸收（或放出）的热量与其温度变化成正比。因棒绝热，各段吸热之和为零。于是终态的温度及棒的熵增量可求。

解：沿棒尺度方向建 x 轴，设原点 $x=0$ 处为棒的一端，初温为 T_0 ，棒终端为 $x=L$ ，温度为 $2T_0$

因初态温度按线性变化，故任意 x 处棒的温度为

$$T_x = \left(1 + \frac{x}{L}\right)T_0 \quad (1)$$

终态时，棒各处而温度相等，设为 T_e ，则棒中 x 到 $x+dx$ 这小段从初态到终态吸热为

$$dQ = (\lambda dx)c(T_e - T_x) \quad (2)$$

因棒与外界绝热，故从初态到终态，棒各部分吸热之和为零

$$\int_{(x=0)}^{(x=L)} dQ = 0 \quad (3)$$

(1) (2) (3) 联立有

$$\int_0^L (T_e - T_x) dx = 0$$

$$\int_0^L [T_e - (1 + \frac{x}{L})T_0] dx = 0 \quad (4)$$

终态棒的温度 $T_e = \frac{3}{2} T_0$

恰好是棒中点的初温的温度

棒中 x 到 $x+dx$ 这小段从初态到终态过程中熵的增量为

$$\begin{aligned} dS &= \int_{T_x}^{T_e} \frac{dQ}{T} = \int_{T_x}^{T_e} \frac{(\lambda dx) c dT}{T} \\ &= (\lambda c \ln \frac{T_e}{T_x}) dx \end{aligned}$$

将 $T_x = (1 + \frac{x}{L})T_0$ $T_e = \frac{3}{2}T_0$ 代入得

$$dS = \lambda c \ln \left[\frac{3}{2}T_0 - (1 + \frac{x}{L})T_0 \right] dx$$

$$= \lambda c \ln \frac{3L}{2(L+x)} dx$$

棒从初态到终态总熵变为

$$\Delta S = \int dS = \lambda c \left[L \ln \frac{3L}{2} - \int_0^L \ln(L+x) dx \right]$$

利用积分公式 $\int_{u_1}^{u_2} \ln u \mathrm{d}u = [u \ln u - u]_{u_1}^{u_2}$

$$\Delta S = \lambda c L \ln \frac{3L}{2} - \lambda c [(L+x) \ln(L+x) - (L+x)]_{x=0}^{x=L}$$

$$= \lambda c L \left(\ln \frac{3}{2} + 1 \right)$$

$$= 0.019 \lambda c L > 0$$

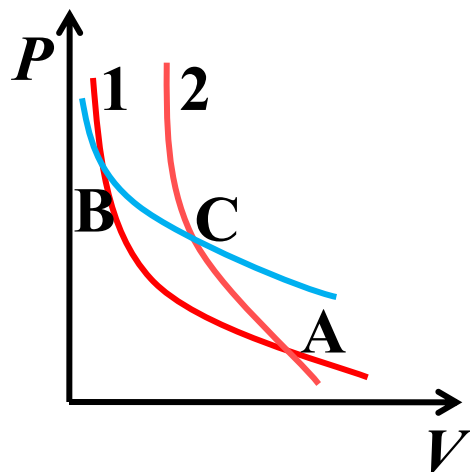
说明过程不可逆

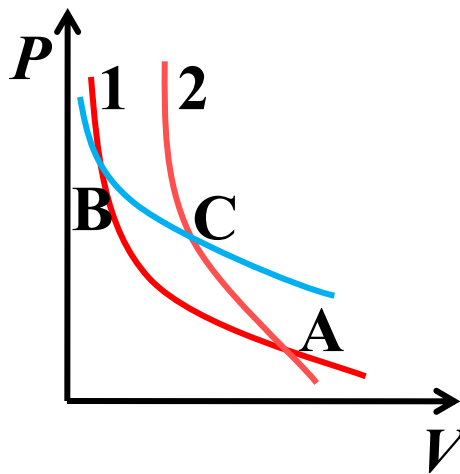
一. 讨论题

1. 证明两条绝热线不能相交。

证明一（普遍证明）：

假设两条绝热线1和2相交于一点A，则可作一条等温线与该两绝热线相交于B和C，从而形成一个单热源循环，这是违背热力学第二定律的，因此假设不成立，即两条绝热线不能相交。





证明二（理想气体系统）：

假设两条绝热线1和2相交于一点A，则可作一条等温线与该两绝热线相交于B和C。

$B \rightarrow C$ 等温过程， $\Delta T = 0$ ，即 $\Delta E_{BC} = 0$

$$Q_{BC} = \Delta E_{BC} + W_{BC} = W_{BC} > 0$$

$$\Delta S_{BC} = \int \frac{dQ_{BC}}{T} = \frac{Q_{BC}}{T} > 0$$

$C \rightarrow A$ 和 $A \rightarrow B$ 均为绝热过程， $\Delta S_{CA} = \Delta S_{AB} = 0$

循环过程总熵变 $\Delta S = \Delta S_{CA} + \Delta S_{AB} + \Delta S_{BC} > 0$

而熵是态函数，对于循环过程 $\Delta S = 0$ ，上述结论不合理。

2. 为什么要引入可逆过程的概念？准静态过程是否一定是可逆过程？可逆过程是否一定是准静态过程？

有人说：“凡是有热接触的物体，它们之间进行热交换的过程都是不可逆过程。”这种说法对不对？为什么？

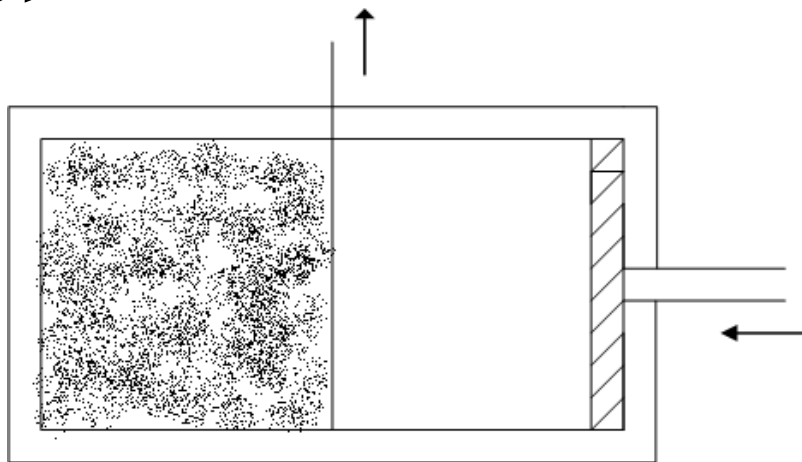
解：引入可逆过程这一理想过程是为了研究热过程的规律，建立热学理论，因为自然界的宏观过程都是不可逆过程，为了弄清不可逆过程的性质、规律，就要理解可逆过程。准静态过程不一定是可逆过程，因为有摩擦的准静态过程也不可逆，无耗散的准静态过程才是可逆过程。可逆过程一定是准静态过程，因为非准静态过程不可能可逆。实际的热交换过程都是不可逆的，但如果热接触的两个物体的温度差是无限小，他们之间的热交换在理论上就认为是可逆的。

3. 如图所示，体积为 $2V_0$ 的导热容器，中间用隔板隔开，左边盛有理想气体，体积为 V_0 ，压强为 P_0 ，温度为 T_0 ；右边为真空，外界温度恒定为 T_0

(1) 将隔板迅速抽掉，气体自由膨胀到整个容器，此过程中气体对外做功及传热各等于多少？

(2) 利用活塞将气体缓慢地压缩到原来体积 V_0 ，在这过程中外界对气体做功及传热各等于多少？

(3) 有人说：气体回到原状态，则过程(1)是可逆过程。这种说法对不对？为什么？



解：(1)理想气体初态为 V_0, p_0, T_0 ，抽掉隔板，气体迅速膨胀为体积 $2V_0$ ，因为气体向真空膨胀 $W=0$ ，最后温度复原仍为 T_0 ，所以 $\Delta E=0$ 。由热力学第一定律知此过程中

$$Q = \Delta E + W = 0$$

系统不吸热也不放热。

(2) 等温压缩，外界对气体做的功 W 与系统对外放的热 Q 相等，且

$$W = Q = p_0 V_0 \ln 2$$

(3) 这种说法不对。这样压缩的结果，虽然理想气体回到原始状态，但外界发生了功变热的过程，其后果不可能完全消除，即外界并未恢复。因为原来的绝热膨胀也就是不可逆的。

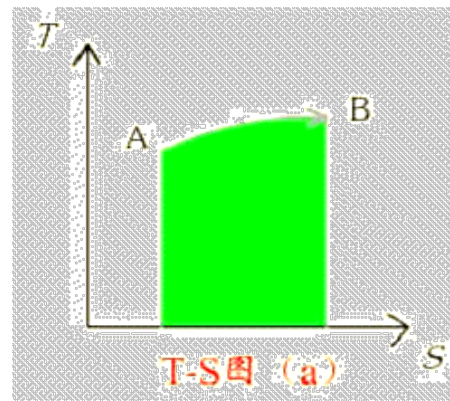
4. T - S 图及其应用

T - S 图以 T 为纵坐标、 S 为横坐标所作的表示热力学过程的图称为 T - S 图，或称为温-熵图。

T - S 图的用处：

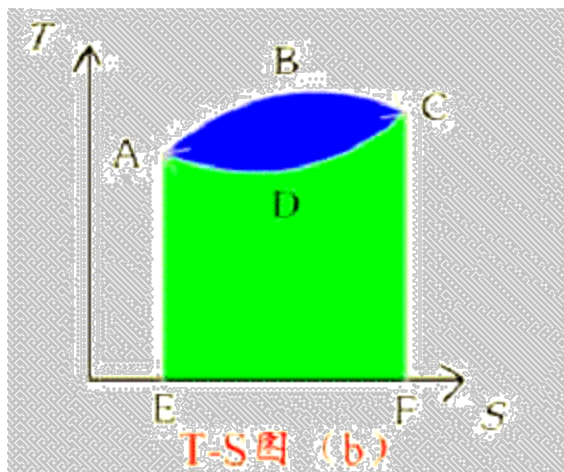
(1) 体系从状态A到状态B,在
 T - S 图上曲线AB下的面积就等于
体系在该过程中的热效应，
一目了然。

$$Q_R = \int TdS$$



(2)容易计算热机循环时的效率 图中ABCD表示任一可逆循环。

ABC是吸热过程，所吸之热等于ABC曲线下的面积； CDA是放热过程，所放之热等于CDA曲线下的面积。



热机所作的功 W 为闭合曲线ABCD所围的面积。

$$\text{可逆循环热机的效率} = \frac{\text{ABCD的面积}}{\text{ABC曲线下的面积}}$$

T - S 图的优点

(1)既显示体系所作的功，又显示体系所吸取或释放的热量。 p - V 图只能显示所作的功。

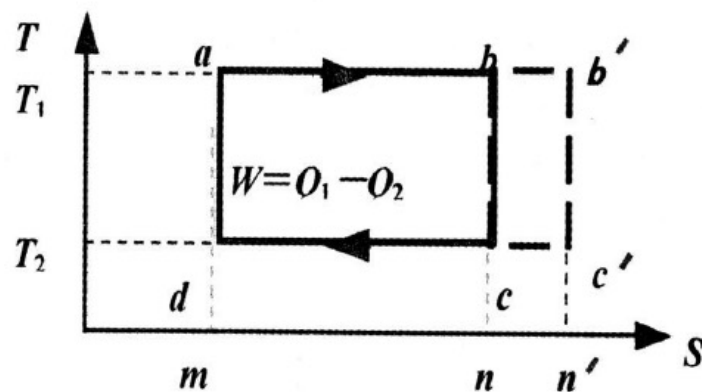
(2)既可用于等温过程，也可用于变温过程来计算体系可逆过程的热效应；而根据热容计算热效应不适用于等温过程

$$Q_R = \int T dS \quad (\text{可用于任何可逆过程})$$

$$Q = \int C dT \quad (\text{不能用于等温过程})$$

温熵图在可逆卡诺热机中的应用

可逆卡诺热机循环由两个可逆等温过程和两个可逆绝热过程组成. 但若所有可逆机仅从同一温度的热源吸热, 也仅向同一温度的热源放热, 从而对外做功, 那么所有这些可逆机必然是由两个可逆等温过程和两可逆绝热过程所组成的可逆卡诺机, 只是不同的可逆机其等温线的长短不同而已。

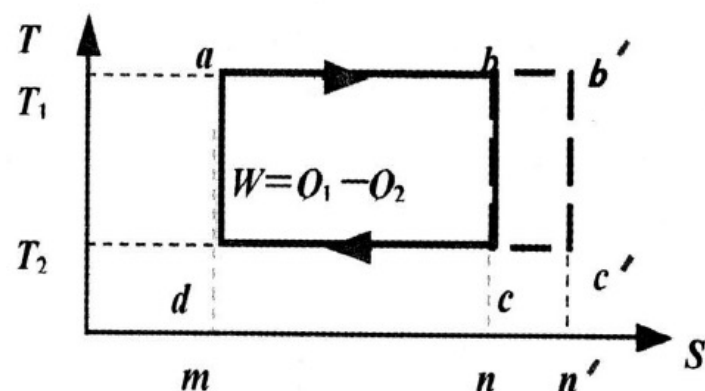


故在温熵图中以 $abcd a$ 代表一可逆热机的循环过程, 以 $ab' cda$ 代表另一可逆热机循环过程, 则根据热机效率公式:

$$\eta_e = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$$

及温熵图的物理意义:

$$Q_1 - Q_2 = abcd a \text{ 面积}$$



$$Q_1 = abnma \text{ 面积}$$

$$Q'_1 - Q'_2 = ab' c' da \text{ 面积}, Q'_1 = ab' n' ma \text{ 面积},$$

有

$$\eta_e = \frac{abcd a \text{ 面积}}{abnma \text{ 面积}} = \frac{ab' c' da \text{ 面积}}{ab' n' ma \text{ 面积}} = \dots = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

$$= 1 - \frac{T_2}{T_1} \text{ 卡诺定理 } D \text{ 得证}$$

· 专 论 ·

强熵效应与大分子体系的熵调控*

戴晓彬 张轩钰 高丽娟 燕立唐**

(清华大学化学工程系 北京 100084)

摘 要 熵是热力学的基本状态参量,是统计力学理论中的核心概念.在大分子体系中,以链的构象熵为主的熵效应更是对体系的微观结构和宏观性能都起着至关重要的作用.然而,熵的统计本质使其远不像焓作用那么直观,甚至会导致反直觉的现象出现.因此,探寻大分子体系中的熵效应,对于深入揭示此类体系纷繁复杂现象背后物理机制的重要性来说是不言而喻的,已成为高分子与软凝聚态物理学以及生命科学等多学科相交叉的重要前沿研究领域.如何在阐释熵效应的独特作用规律基础上,有效地调控熵以实现体系微观结构的熵调控进而发展新型功能体系,是该领域一个亟需解决的重要科学问题.本

1865年,德国科学家 Clausius 在对热力学第二定律的阐释中首次提出了熵的概念^[1]. 他将一个系统从一个平衡态经历了一个无限小的准静态过程变化到另一个平衡态,系统在2个平衡态之间的熵的增量 dS 定义为传递的热量 dQ 除以系统的热力学温度 T , 即 $dS=dQ/T$. 由此,熵 S 成为热力学系统的基本状态函数. Clausius 把熵予以英语名 “entropy” (希腊语: entropia; 德语: entropie); 1923年,德国科学家 Planck 来中国讲学用到 entropy 这个词,著名物理学家胡刚复翻译时灵机一动,根据热温商(即上式)之意首次把 “商” 加火字旁来意译 “entropy” 这个词,创造了 “熵” 字,颇为形象地表达了态函数 “entropy” 的物理概念^[2].

需要指出的是, Clausius 所提出的这个熵的概念非常特别: 它只给出了熵变的计算方法,却不是熵的定义. 因此要理解熵的物理意义只能通

过其在不同场合的使用中所表达的含义去体会,科学家们为此进行了大量的研究. 概括起来,对熵的物理含义的认识有3次重要的飞跃. 第一次是奥地利物理学家 Boltzmann 根据统计力学提出熵与孤立系统微观状态数的关系, 即

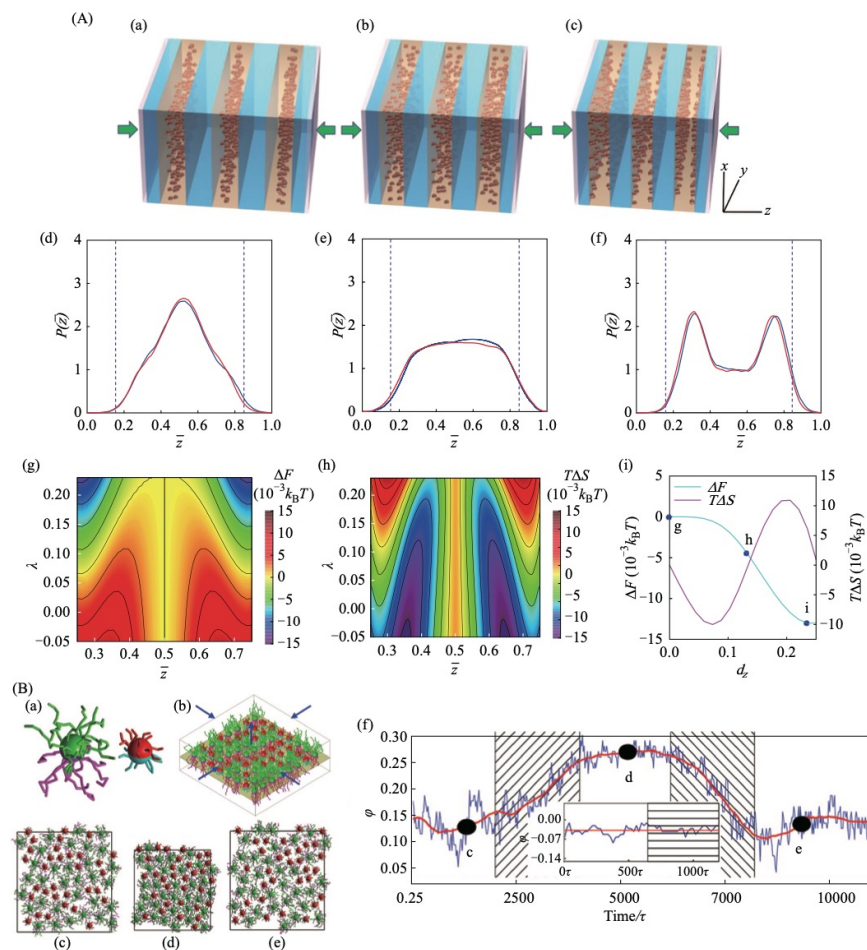
$$S = k_B \ln W \tag{1}$$

这里 k_B 为 Boltzmann 常量, W 为与某一宏观状态所对应的微观状态数(或容配数)^[3]. 这便是热力学熵的微观统计热力学表达. Boltzmann 的熵公式是物理学史上最伟大的构造之一,是连接经验热力学同其理性基础统计力学之间的桥梁,它确立了熵在统计力学中的核心位置. 但是, Boltzmann 对熵本质的微观解释只能算作对 Clausius 熵的一种解释,不能视为对熵本质理解的终结,热力学理论的普遍性决定了熵概念广而推之的可能性,这就是熵的泛化. 这方面作出开创性贡献的是信息论的创始人 Shannon, 他深受 Boltzmann 研究

合适的熵调控途径以实现既定的调控目标. 与焓调控策略相比, 熵调控策略的发展似乎难度更大, 主要的原因在于熵作用于体系的方式与焓有很大的区别. 那么, 为什么我们要发展熵调控策略?

2.1 意义

熵调控策略的发展严重滞后于焓调控策略, 与熵在自由能中的作用是不匹配的. 尤其是软物质体系, 其中的熵效应对体系状态的贡献不但不能忽略, 甚至会主导体系结构的组织和演变过程, 这一点在前面已经有比较详尽的论述. 特别是在大分子体系中, 绝大部分的物理现象和性能与大分子链的构象熵休戚相关, 例如: 链的弹



本学期大物至此结束！

同学们有什么想法、体会、建议，
可以微信群里交流，或者给我和助教发私信、邮件。

预祝同学们下周取得好成绩！！！！