

第八章 热力学第二定律

一 选择题

1. 下列说法中, 哪些是正确的? ()

- (1) 可逆过程一定是平衡过程;
- (2) 平衡过程一定是可逆的;
- (3) 不可逆过程一定是非平衡过程;
- (4) 非平衡过程一定是不可逆的。

A. (1)、(4) B. (2)、(3) C. (1)、(3) D. (1)、(2)、(3)、(4)

解: 答案选 A。

2. 关于可逆过程和不可逆过程的判断, 正确的是 ()

- (1) 可逆热力学过程一定是准静态过程;
- (2) 准静态过程一定是可逆过程;
- (3) 不可逆过程就是不能向相反方向进行的过程;
- (4) 凡是有摩擦的过程一定是不可逆的。

A. (1)、(2)、(3) B. (1)、(2)、(4) C. (1)、(4) D. (2)、(4)

解: 答案选 C。

3. 根据热力学第二定律, 下列哪种说法是正确的? ()

- A. 功可以全部转换为热, 但热不能全部转换为功;
- B. 热可以从高温物体传到低温物体, 但不能从低温物体传到高温物体;
- C. 气体能够自由膨胀, 但不能自动收缩;
- D. 有规则运动的能量能够变成无规则运动的能量, 但无规则运动的能量不能变成有规则运动的能量。

解: 答案选 C。

4 一绝热容器被隔板分成两半, 一半是真空, 另一半是理想气体, 若把隔板抽出, 气体将进行自由膨胀, 达到平衡后: ()

- A. 温度不变, 熵增加; B. 温度升高, 熵增加;
- C. 温度降低, 熵增加; D. 温度不变, 熵不变。

解: 绝热自由膨胀过程气体不做功, 也无热量交换, 故内能不变, 所以温度不变。因过程是不可逆的, 所以熵增加。

故答案选 A。

5. 设有以下一些过程, 在这些过程中使系统的熵增加的过程是 ()

- (1) 两种不同气体在等温下互相混合;
- (2) 理想气体在等体下降温;
- (3) 液体在等温下汽化;
- (4) 理想气体在等温下压缩;
- (5) 理想气体绝热自由膨胀。

- A. (1)、(2)、(3) B. (2)、(3)、(4) C. (3)、(4)、(5) D. (1)、(3)、(5)

解：答案选 D。

二 填空题

1. 在一个孤立系统内，一切实过程都向着_____的方向进行。这就是热力学第二定律的统计意义，从宏观上说，一切与热现象有关的实际的过程都是_____。

解：热力学概率增大；不可逆的。

2. 热力学第二定律的克劳修斯表述和开尔文表述是等价的，前者是关于_____过程的不可逆性，后者是关于_____过程的不可逆性。

解：热传导；功变热

3. 气体处于相同的初始温度和压强，把它们从体积 V 压缩到 $V/2$ ，过程无限缓慢地进行。等温压缩时， $Q = \underline{\hspace{2cm}}$ ，熵变 $\Delta S = \underline{\hspace{2cm}}$ ；绝热压缩时， $Q = \underline{\hspace{2cm}}$ ，熵变 $\Delta S = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

解：等温压缩时

$$Q = W = \frac{m}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1} = -\frac{m}{M} RT \ln 2$$

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = -\frac{m}{M} R \ln 2$$

绝热压缩时， $Q = 0$ ； $\Delta S = 0$

4. 若一摩尔理想气体经过一等压过程，温度变为原来的 2 倍，则其体积变为原来的_____倍；过程后气体熵的增量为_____（设 $C_{p,m}$ 为常量）。

解：体积变为原来的 2 倍；

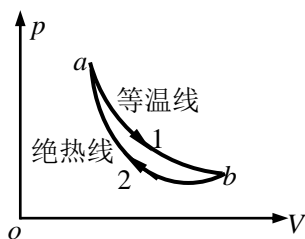
按照例题 8.1 的理想气体熵的表达式，可得到过程后气体熵的增量 $\Delta S = C_{p,m} \ln 2$ 。

三 计算题

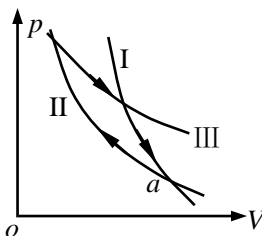
1.

（提示：利用热力学第二定律，用反证法）

证：（1）如图所示，假设等温线 $a1b$ 和绝热线 $a2b$ 有两个交点 a 和 b ，则循环 $a1b2a$ 对外做正功，功的大小等于循环曲线包围的面积，在循环中系统从等温过程 $a1b$ 中吸热，而不放出任何热量，在绝热过程 $a2b$ 中无热交换，根据热力学第一定律，循环过程的功就等于系统在等温过程中吸收的热量。这样就形成了一个仅从单一热源吸热，使它完全变成功，而不引起其它变化。这就违背了热力学第二定律的开尔文表述。因此等温线与绝热线不能相交于两点。



（2）假设两条绝热线 I 与 II 在 p - V 图上相交于一点 a ，如图所示。现在，在图上画一等温线 III，使它与两条绝热线组成一个循环。这个循环只有一个单热源，它把



吸收的热量全部转变为功，并使周围没有变化。显然，这是违反热力学第二定律的，因此两条绝热线不能相交。

2.

解：（1）在初态和终态间设计一个可逆过程，则 $dS = \frac{dQ}{T} = \frac{mc dT}{T}$ ，积分得

$$\int_{S_1}^{S_2} dS = \int_{T_1}^{T_2} \frac{mc dT}{T} = mc \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T}$$

即

$$S_2 - S_1 = mc \ln \frac{T_2}{T_1}$$

（2）冷却时 $T_2 < T_1$ ， $S_2 - S_1 < 0$ 。 $S_2 < S_1$ ，即熵减小。

（3）物体冷却时，周围环境的熵增加，宇宙的总熵不会减小。

3.

解：（1）黄铜棒的状态没有改变，因此它的熵在过程前后没有变化，因此传导过程中所发生的熵的总变化就是两个热源中的熵变化。热源温度不变，因此两个热源的变化可以看成是可逆等温过程，这样就得到传导过程中所发生的熵的总变化为

$$\Delta S = \frac{-1200}{400} + \frac{1200}{300} = 12 \times \left(-\frac{1}{4} + \frac{1}{3}\right) = +1.0 \text{ cal/K} = 4.2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

（2）在这传导过程中棒的熵不改变。

$$(3) \Delta S_1 = -\frac{1200}{400} = -3 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} = -12.6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_2 = \frac{1200}{300} = 4 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} = 16.7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

4.

解 本题是计算不同温度液体混合后的熵变，系统为孤立系统，混合是不可逆的等压过程。为计算熵变，可假设一可逆等压混合过程。设平衡时水温为 T ，由能量守恒得

$$0.30 \times c_p (363\text{K} - T) = 0.70 \times c_p (T - 293\text{K}) \quad \text{答案错误}$$

解答 $T=314\text{K}$ 。各部分热水的熵变

$$\Delta S_1 = \int \frac{dQ}{T} = m_1 c_p \int_{363}^{314} \frac{dT}{T} = m_1 c_p \ln \frac{314}{363} = -182 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_2 = \int \frac{dQ}{T} = m_2 c_p \int_{293}^{314} \frac{dT}{T} = m_2 c_p \ln \frac{314}{293} = 203 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 21 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \quad \text{答案错误}$$

显然孤立系统中不可逆过程熵是增加的。

解：设人体温度为 $T_1=309\text{K}$ (36°C)，已知环境温度为 $T_2=273\text{K}$ 。人一天产生的熵即为人体和环境的熵增量之和，即

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \frac{-Q}{T_1} + \frac{Q}{T_3} = \left(\frac{-1}{309} + \frac{1}{273}\right) \times 8 \times 10^6 = 3.4 \times 10^3 \text{ J/K}$$

6.物质的量为 4mol

解：由 $\Delta S = \int \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int dQ = \frac{1}{T} \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} = 2.3$

$$\therefore \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{2.3}{4 \times 8.31} = 0.0692, \therefore \frac{V_2}{V_1} = 1.07, \text{ 即约为 } 1.07 \text{ 倍。}$$

7.

解：气体绝热自由膨胀是不可逆过程，但因理想气体自由膨胀温度不变，故可利用准静态等温过程的熵增。

$$\text{即 } \Delta S = S_2 - S_1 = \frac{m}{M} R \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{m}{M} R \ln \frac{2V_1}{V_1} = 1 \times 8.31 \times \ln 2 = 5.76 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$