热学 第三次作业

1.

试着将任意热力学循环过程拆成一系列微小卡诺循环的叠加, 并试着证明任意循环过程的效率, 不可能大于工作于它所经历的最高热源温度与最低热源温度之间的可逆卡诺循环的效率.

解:

将热力学过程拆成n个($n \to \infty$)微小卡诺热机的叠加，考虑第i个卡诺热机，由卡诺定理:

$$\eta_i = \frac{W_i}{Q_i} \le 1 - \frac{T_l}{T_h} \le 1 - \frac{T_{\min}}{T_{\max}} = \eta_c$$

对所有的微小过程做叠加得到总功与总吸热:

$$W = \sum W_i \le \sum \eta_c Q_i = \eta_c \sum Q_i = \eta_c Q$$
$$\eta = \frac{W}{Q} \le \eta_c$$

证毕。

2.

若可逆卡诺热机的工作物质是某种气体, 其状态方程为 $p(V_m - b) = RT$, 并且内能只和温度有关, 求该种卡诺热机的效率.

解:

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

其中Q_2为在低温热源处放出的热量，Q_1为在高温热源处吸收的热量。

等温过程中热量变化:

$$\mathrm{d}Q = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V$$

由于$U = U(T)$，故$\mathrm{d}U = 0$。

设高温热源温度为T_h，低温热源温度为T_l，得到:

$$Q_1 = RT_h \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b}$$
$$Q_2 = RT_l \ln \frac{V_4 - b}{V_3 - b}$$

而绝热过程给出:

$$C_V \mathrm{d}T + p\mathrm{d}V = 0$$

化简得到:

$$T(V_m-b)^{\gamma-1}=C\,,\gamma=\frac{C_v+R}{C_V}$$

由绝热过程得到：

$$T_h(V_2-b)^{\gamma-1}=T_l(V_3-b)^{\gamma-1}$$
$$T_h(V_1-b)^{\gamma-1}=T_l(V_4-b)^{\gamma-1}$$

两式相除容易验证：

$$\ln\frac{V_2-b}{V_1-b}=\ln\frac{V_3-b}{V_4-b}$$

最终得到：

$$\eta=1-\frac{T_l}{T_h}$$

3.

计算 1mol 相同温度和压强的氢气和氧气混合后的熵变化, 混合气体温度和压强与混合前的相同. 能看出熵的直观意义吗?

理想气体熵变：

$$\Delta S_1=\Delta S_2=nR\ln\frac{V_2}{V_1}=R\ln 2$$
$$\Delta S=\Delta S_1+\Delta S_2=2R\ln 2$$

熵增过程对应了体系混合均匀的过程，反应了体系的混乱程度。

4.

两个相同的物体, 初始温度分别为 T_1 和 T_2, 接触后平衡后温度为 T_0, 假设该物体的等压热容 C_p 为常数, 设计可逆过程, 计算总的熵变. 能看出熵的直观意义吗?

设计可逆过程使得传热过程实时热平衡温度均匀，分别计算熵变：

$$\Delta S_1=\int\frac{\mathrm{d}Q}{T}=C_p\ln\frac{T_0}{T_1}$$
$$\Delta S_2=\int\frac{\mathrm{d}Q}{T}=C_p\ln\frac{T_0}{T_2}$$
$$\Delta S=C_p\ln\frac{T_0^2}{T_1T_2}$$

熵增过程对应了体系混合均匀的过程，反应了体系的混乱程度。

5.

假设范氏气体的等容热容是常数, 求出范氏气体的内能表达式.

解：

$$\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = c_V$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

范氏气体：

$$(V - nb)\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right) = nRT$$

得到：

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{n^2 a}{V^2}$$

积分得到：

$$U = U_0 + c_V T - \frac{n^2 a}{V}$$

6.

计算范氏气体的等压热容与等容热容之差，用体积 V 和温度 T 表示.

解：

$$\begin{aligned} c_p - c_V &= T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p - T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \\ &= T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \\ &= T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= \frac{nRT}{V - nb} \frac{nR}{\frac{nRT}{V-nb} - \frac{2n^2 a(V-nb)}{V^3}} \\ &= \frac{nR^2 V^3 T}{RV^3 T - 2na(V - nb)^2} \end{aligned}$$