## 第13章作业

第13章作业(第六版)
1-7、11、12、14、15、19、20、22、24、26、28、30、31、37、38(共21道题)

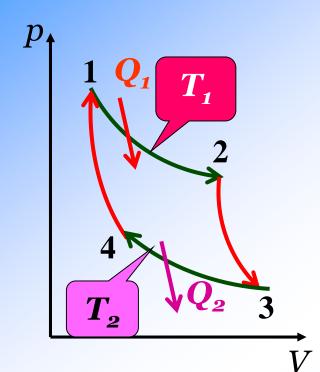
13-1~13-7,13-11,13-12,13-14,13-15,13-19, 13-20,13-22,13-24,13-27,13-29,13-29,13-30,13-38,13-40 共21道题(第七版)

• 下周五交给助教

## 回顾:

## 卡诺循环

## 热力学第二定律 与熵



热机效率:

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

致冷系数:

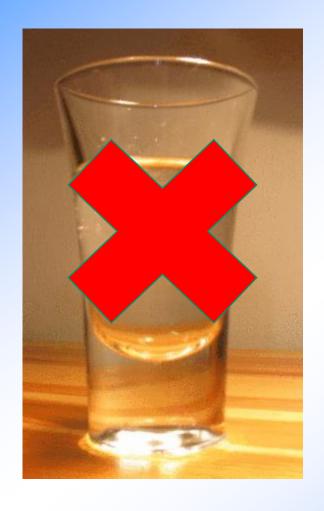
$$w = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

克劳修斯表述: 热量不能 自动地从低温物体传向高 温物体。

开尔文表述:不可能制成一种循环动作的热机,只从单一热源吸取热量,使之完全变为有用的功而不产生其它任何变化。

卡诺定理

$$\eta_C \le 1 - \frac{T_2}{T_{1/2}}$$





说明:

熵的计算 基本公式:

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

(1) 熵是系统的状态参量的函数,是相对量。

系统每个状态的熵值: 
$$S = S_0 + \int_{x_0}^{x} \frac{dQ}{T}$$

- (2) 熵的定义式中T 是热源的温度,对准静态过程,系统与热源的温度差无限小,T 可看做为系统的温度。
- (3) 令参考态  $x_o$  的熵  $S_o=0$ ,则任意平衡态的熵值 S 都是相对于 $S_o=0$ 的参考态而言的。
- (4) 熵的单位: J/K
- (5) S 与内能 E 一样是客观存在的物理量,但是 $\Delta S$  不能直接测量,只能计算。

## 对不可逆过程,此积分是多少? $S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T}$

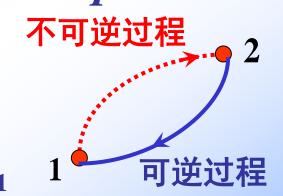


可构造一循环

根据卡诺定理,对不可逆循环过程有  $\int \frac{dQ}{T} < 0$ 

即 
$$\int \frac{\mathrm{d}Q}{T} = \int_{1}^{2} \frac{\mathrm{d}Q}{T} + \int_{2}^{1} \frac{\mathrm{d}Q}{T} < 0$$

$$\int_{1}^{2} \frac{\mathrm{d}Q}{T} < -\int_{2}^{1} \frac{\mathrm{d}Q}{T} = \int_{1}^{2} \frac{\mathrm{d}Q}{T} = S_{2} - S_{1} \qquad \mathbf{1}$$
可逆



$$S_2 - S_1 > \int_1^2 \frac{dQ}{T}$$
 此积分不是熵增量  $S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T}$   $S_2 - S_1 \ge \int_1^2 \frac{dQ}{T}$ 

## 三、熵增加原理

可逆过程
$$S - S_0 = \int_{x_0}^x \frac{dQ}{T} dS = \frac{dQ}{T}$$
不可逆过程 $S - S_0 > \int_{x_0}^x \frac{dQ}{T} dS > \frac{dQ}{T}$ 

在孤立(或绝热过程)系统中

## 熵增加原理

在孤立(或绝热)系统中,可逆过程系统的熵不变,不可逆过程系统向着熵值增加的方向进行。

即 孤立系统的熵永不减少 $\Delta S \geq 0$ 

热力学第二定律 的数学表述

## 四、熵的计算

基本公式: 
$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T}$$
 
$$dQ = dE + dW$$

- 1° 在计算熵变时,积分路径必须是连接初末两态的可逆过程。
- 2° 由于熵是与过程无关的态函数,所以若实际过程是不可逆过程,一般可利用有相同初末态的可逆过程来计算熵变。

比如:  $T_1 = T_2 \rightarrow$ 可逆的等温过程  $p_1 = p_2 \rightarrow$ 可逆的等压过程  $V_1 = V_2 \rightarrow$ 可逆的等容过程

问: 能否用可逆的绝热过程代替不可逆绝热过程?

例9 设两个物体A、B的温度分别为 $T_1$ 和 $T_2(T_1>T_2)$ ,当它们接触后有热量 dQ>0 由 A 传向 B,将两者看成一个孤立系统,求此系统的熵变。

 $\mathbf{M}$ : 因  $\mathrm{d}Q$  很小  $A \setminus B$  的温度可视为不变,故可认为  $A \setminus B$  均经历了一个可逆的等温过程。

例10 使理想气体经可逆定压加热过程,从  $(T_1, p)$  变化到  $(T_2, p)$ ,求理想气体的熵增量  $\Delta S$ .

解: 气体系统在定压过程中吸热

$$dQ = \nu C_{p,m} dT$$
  
则气体系统的熵变为

$$\Delta S = \int_{1}^{2} \frac{dQ}{T}$$

$$= \int_{T_{1}}^{T_{2}} \frac{vC_{p,m} dT}{T} = vC_{p,m} \ln \frac{T_{2}}{T_{1}} = vC_{p,m} \ln \frac{V_{2}}{V_{1}}$$

问: 以上计算中, T 是哪里的温度?

## 例11 将 $\nu$ mol的理想气体从 $(T_1, V_1)$ 到 $(T_2, V_2)$ 经过:

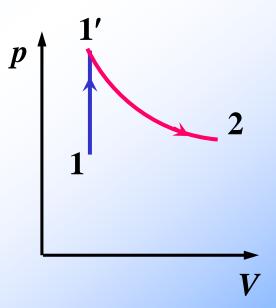
- (1) 可逆定容加热到( $T_2, V_1$ ), 然后经可逆等温到( $T_2, V_2$ );
- (2) 可逆等温膨胀到( $T_1, V_2$ ), 然后经可逆定容到( $T_2, V_2$ )。

x: 理想气体熵增量 $\Delta S$ .

解:(1)等容过程

(1) 等容过程
$$\Delta S_1 = \int_1^{1'} \frac{dQ}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{vC_{V,m}}{T} dT$$

$$= vC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$$



等温过程

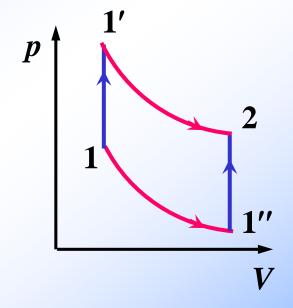
$$\Delta S_{2} = \int_{1'}^{2} \frac{dQ}{T} = \int_{1'}^{2} \frac{p dV}{T} = \int_{V_{1}}^{V_{2}} \frac{\nu R dV}{V} = \nu R \ln \frac{V_{2}}{V_{1}}$$

$$\Delta S^{(1)} = \Delta S_{1} + \Delta S_{2} = \nu C_{V,m} \ln \frac{T_{2}}{T_{1}} + \nu R \ln \frac{V_{2}}{V_{1}}$$

$$\Delta S^{(1)} = \nu C_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

## 解:(2) 等温过程

$$\Delta S_1 = \int_1^{1''} \frac{dQ}{T} = \int_1^{1''} \frac{p dV}{T}$$
$$= \int_{V_1}^{V_2} \frac{vR dV}{V} = vR \ln \frac{V_2}{V_1}$$



## 等容过程

$$\Delta S_2 = \int_{1''}^{2} \frac{dQ}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{vC_{V,m} dT}{T} = vC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta S^{(2)} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} + \nu C_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta S^{(1)} = \Delta S^{(2)}$$

例12 计算 $\nu$ mol 理想气体绝热自由膨胀的熵变? (设 $V \rightarrow 2V$ )

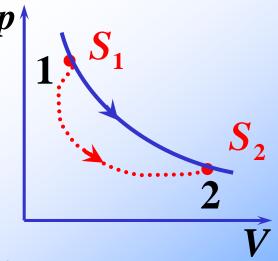
解:对该过程有:Q=0,W=0  $\Delta E=0 \Rightarrow T_1=T_2$ 

可设计一个可逆等温膨胀过程连接初末态

此等温过程的熵变

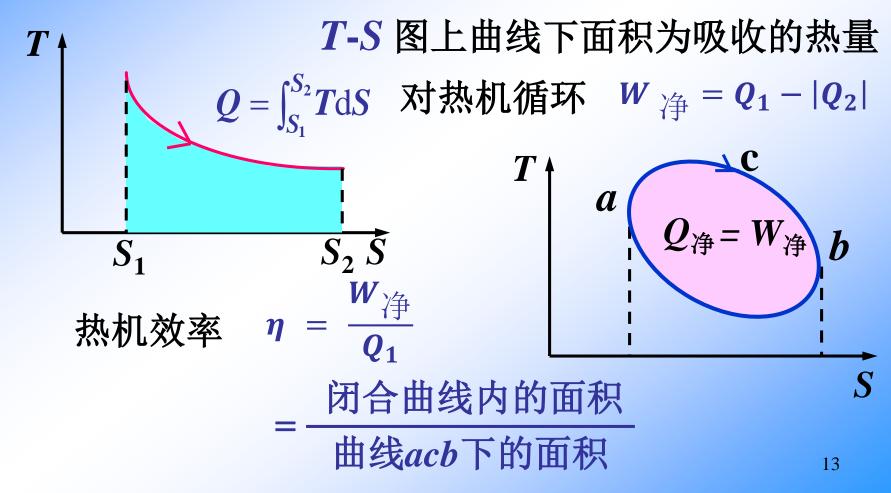
$$\Delta S = \int_{1}^{2} \frac{dQ}{T} = \int_{1}^{2} \frac{p dV}{T}$$

$$= \int_{V_1}^{V_2} \frac{\nu R dV}{V} = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} = \nu R \ln 2 > 0$$



理想气体绝热自由膨胀过程的熵增加!

#### 五、温熵图



## 可逆卡诺循环热机的效率

$$\eta_{\rm C} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$T$$
 $T_1$ 
 $Q$ 
 $=$ 
 $Q$ 
 $=$ 
 $C$ 
 $S$ 

矩形abef的面积 
$$Q_1 = \int_{S_1}^{S_2} T_1 dS = T_1(S_2 - S_1)$$

矩形
$$cdfe$$
的面积  $|Q_2| = \left| \int_{S_2}^{S_1} T_2 dS \right| = T_2(S_2 - S_1)$ 

矩形
$$abcd$$
的面积  $W_{\mu} = Q_1 - |Q_2| = (T_1 - T_2)(S_2 - S_1)$ 

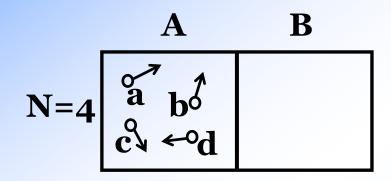
$$\eta_{C} = \frac{$$
矩形 $abcd$ 的面积}{矩形 $abef$ 的面积  $= \frac{(T_{1} - T_{2})(S_{2} - S_{1})}{T_{1}(S_{2} - S_{1})} = 1 - \frac{T_{2}}{T_{14}}$ 

## 第7节 热力学第二定律的统计意义 熵的统计表述

Statistical View of the Second Law of Thermodynamics, the Statistical Expression of Entropy

怎样定量地描写状态的无序性和过程的方向性?

(以气体自由膨胀为例来说明)



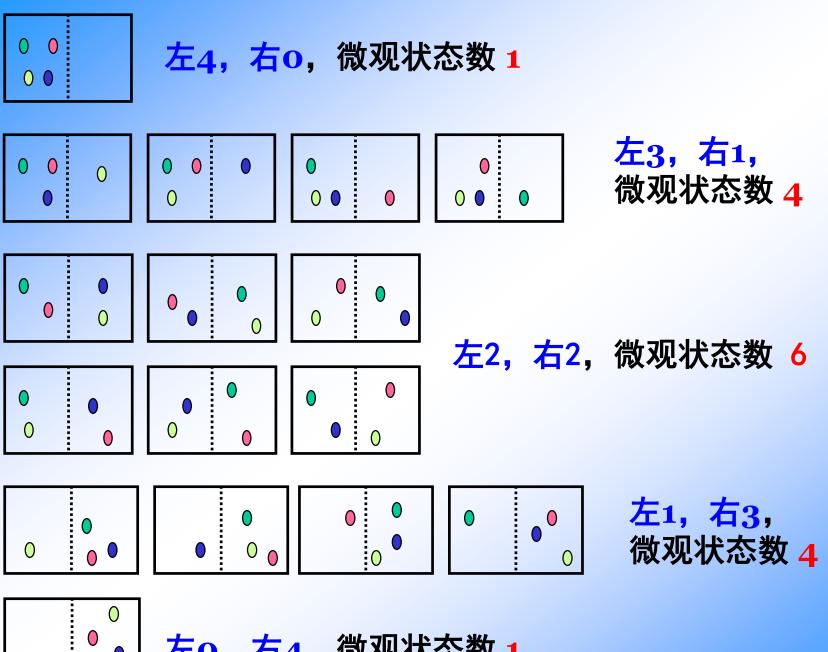
将隔板拉开后, 只表示A, B中各有多少个分子 ----称为宏观状态

表示出A, B中各是哪些分子 (分子的微观分布)

----称为微观状态

24=16种微观状

15



左边	右边	微 观 状态数	宏 观 状态数	概率	4个分子系统的自由膨胀
abcd	0	1	1	1/16	微观状态数:4个分子在
abc	d	4	1	4/16	两边所有可能分布数。
abd	C				宏观状态数:只问左边几
acd	b				个分子右边几个分子,不
bcd	a				问哪个分子在哪边。
ab	cd	6	1		等概率假设:对孤立系统,
ac	bd				所有微观态是等概率的。
ad	bc			6/16	
bc	ad			0/10	
bd	ac				170 1 7C1A 13 H3 , 73 = 7 = 0
cd	ab				左表5种宏观态,每种宏
а	bcd	4	1	4/16	观态所包含的微观态数都不相等,概率大的状态出现的可能性大,概率为6/16的宏观态概率最大。
b	acd				
C	abd				
d	abc				
0	abcd	1	1	1/16	0/20HJ/24/JU/D/1/JU-1/4X/

从表中可看出, "分子全部退回到一边"的宏观态包含的微观态数与其它宏观态相比是最少的(仅为1)。

四个分子全部退回到一边的可能性是存在的,概率是1/2<sup>4</sup>,但比4个分子分布在两边的概率小得多。

推广到有N个分子的情况: N个分子在左右两部分的分布共有2<sup>N</sup> 种可能的、概率均等的微观状态,其中全部分子都退回到一边的宏观状态却仅包含了一个可能的微观状态, 其概率为1/2<sup>N</sup>。对于充分大的分子数N, 这个概率是如此之小, 以致于事实上不可能发生。而"N个分子基本上是均匀分布"的宏观状态却包含了2<sup>N</sup>个可能的微观状态中的绝大多数。

所以,气体自由膨胀的不可逆性,实际上是反映了这个系统内部所发生的过程总是由包含微观态数少(概率小)的宏观状态向包含微观态数多(概率大)的宏观状态进行.而相反的过程是不可能自动实现的.

结 论

# 一个孤立的热力学系统的自发演化过程总是由包含微观态数少(概率小)的宏观状态趋于包含微观态数多(概率大)的宏观状态.

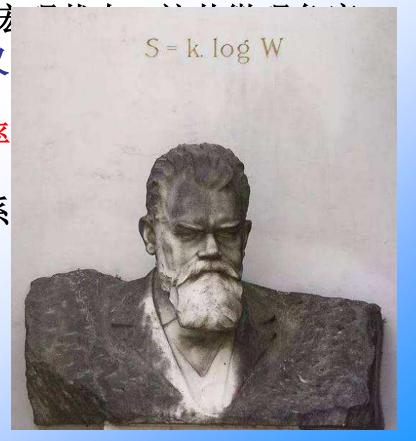
某宏观态相对应的微观态数目是该宏观态的热力学概率Ω。 所以孤立的热力学系统自发演化过程总是从热力学概率小

的宏观状态趋于热力学概率大的宏给出了热力学第二定律的统计意义

上述孤立系统演化中的热力学概率 孤立系统的<mark>熵增加原理</mark>是一致的。 熵有直接的函数关系,这便是联系 兹曼公式:

 $S = k \ln \Omega$  k: 玻耳兹曼常数

$$\Delta S = k \ln \frac{\Omega_2}{\Omega_1}$$



一切与热现象有关的自然宏观过程都是向熵增 加的方向进行。

一切与热现象有关的自然宏观过程都是从有序向无序(或无序向更加无序)的方向进行。

比较可知:熵越大,系统的无序性越大.

熵的微观意义

"熵是系统无序程度的量度"

例13 将1kg 20°C的水放到100°C的炉上加热到100°C,水的比热容 $c = 4.18 \times 10^3 \text{J/(kg · K)}$ . 求水和炉子的熵变。

解:设水依次与一系列温度逐渐升高彼此相差无限小dT的热源接触,从而逐个吸热dQ达到热平衡,进行可逆加热过程,最后达 $100^{\circ}$ C。

$$\Delta S_{7K} = \int \frac{dQ}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{mc dT}{T} = mc \ln \frac{T_2}{T_1} \approx 1.01 \times 10^3 \text{ J/K}$$

加热中炉温可视为不变,设炉子经历一个可逆等温放热过程:

$$\Delta S_{\text{ph}} = \int \frac{dQ}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T_2} Q_{\text{ph}} = \frac{1}{T_2} mc (T_1 - T_2)$$

$$= \frac{1}{373 \text{ K}} \times 1 \text{ kg} \times 4.18 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (293 - 373) \text{ K}$$

$$= -8.97 \times 10^2 \text{ J/K}$$

系统总熵变 
$$\Delta S = \Delta S_{\perp} + \Delta S_{\perp} = 113 \text{ J/K} > 0$$

例14 1 kg的水在温度为 0°C, 压强为 1 atm下凝结为冰。试求其熵变(水的凝固热 $\lambda=3.333\times10^5$ J/kg)。

解:此过程是一个等温等压过程,而且水和冰在此条件下可平衡共存,因此是一个可逆过程。

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int dQ = \frac{Q}{T}$$

实际上系统放热, 故

$$Q_{\pm} = -\lambda m = -3.333 \times 10^5 \text{ J/kg} \times 1 \text{ kg} = -3.333 \times 10^5 \text{ J}$$

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{-3.333 \times 10^5 \,\text{J}}{273 \,\text{K}} = -1221 \,\text{J/K}$$

注意:该系统与环境有热交换,不是一个孤立系统, 系统的熵减少不违反熵增加原理。 对于这个可逆过程,系统与环境构成一个熵不变 的孤立系统。 例15 500 °C的钢片放入绝热油槽中冷却。油的初温为20 °C,钢片的质量为 $m_1$ =0.1302 kg,比热容为c = 4.61×10<sup>2</sup> J/(kg·K),油的热容量为 C = 2000 J/K。求钢片与油组成系统的熵变。

解:设达到热平衡时的温度为T

钢片放出的热量等于油吸收的热量,所以

$$m_1 c(T_1 - T) = C(T - T_2) \Rightarrow T \approx 307 \text{ K}$$

钢片和油的熵变分别为

$$\Delta S_1 = m_1 c \ln \frac{T}{T_1} = 0.1302 \times 461 \times \ln \frac{307}{773} \approx -55.4 \text{ (J/K)}$$

$$\Delta S_2 = C \ln \frac{T}{T_2} = 2000 \text{ J/K} \times \ln \frac{307 \text{ K}}{293 \text{ K}} \approx 93.4 \text{ J/K}$$

系统总熵变为

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -55.4 \text{ J/K} + 93.4 \text{J/K} = 38.0 \text{ J/K}$$

## 问题: 若油槽很大,油量很多,结果又如何?

此时,可将油槽和油视为一个很大的恒温热源, 钢片的放入对油温的改变可忽略。

热平衡时的温度T'就是油的温度,即

$$T' = T_{\text{th}} = 293 \text{ K}$$

对钢片
$$\Delta S'_1 = m_1 c \ln \frac{T'}{T_1} = 0.1302 \times 461 \times \ln \frac{293}{773} \text{ J/K} \approx -58.2 \text{ J/K}$$

对油 
$$\Delta S'_2 = \frac{Q_2}{T'} = \frac{\left| m_1 c(T' - T_1) \right|}{T'} = \frac{\left| 0.1302 \times 461 \times (293 - 773) \right|}{293}$$
 医盆 冶 磁 速 光 
$$= 98.3 \text{ (J/K)}$$

系统总熵变为

$$\Delta S' = \Delta S'_1 + \Delta S'_2 = -58.2 \text{ J/K} + 98.3 \text{ J/K}$$
  
= 40.1 J/K  
 $\Delta S = 38.0 \text{ J/K}$  结果不同

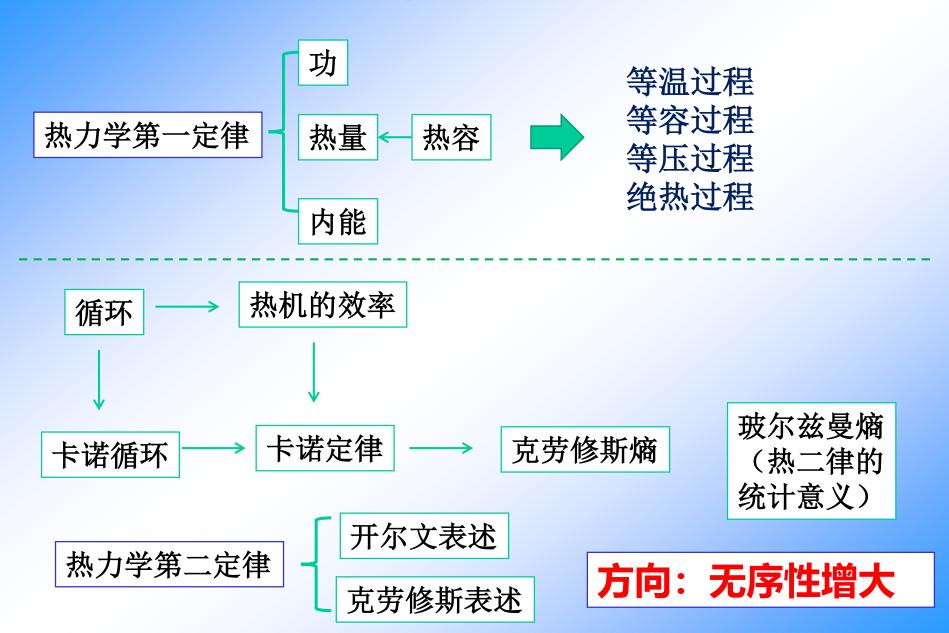
## 二、克劳修斯熵与玻耳兹曼熵的等价性

假设理想气体绝热自由膨胀  $(V_1 \rightarrow V_2)$ 

可以用位置分布来计算气体的热力学概率。将V1分割 为n大小相等的小体积,则 $V_2$ 中包含相等体积的个数 为 $nV_2/V_1$ 。一个分子在 $V_1$ 、 $V_2$ 中的微观态数分别为n $nV_2/V_1$ ,增大了 $V_2/V_1$ 倍,那么N个分子的微观态 数增大 $(V_2/V_1)^N$ 倍。因此

$$\frac{\Omega_2}{\Omega_1} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^N \Delta S_B = k \ln \frac{\Omega_2}{\Omega_1} = kN \ln \frac{V_2}{V_1} = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} = \Delta S_K$$

## 第十章热力学基础



## 小结:

## 第10章热力学基础

#### 热力学第一定律

第一类永动机是不可能制造的!

$$Q = \Delta E + A$$

$$dQ = dE + dA$$
 微分形式

対理想气体:
$$egin{aligned} A = \int_{V_1}^{V_2} P \mathrm{d}V \ \Delta E = rac{i}{2} 
u R \Delta T \ Q = 
u \int_{T_1}^{T_2} C_m \mathrm{d}T \end{aligned}$$

## 理想气体状态方程:

$$pV = vRT$$

定容、定压理想气体的摩尔热容

$$C_{V,m} = \frac{i}{2}R \qquad C_{p,m} = C_{V,m} + R$$

热容比 
$$\gamma = \frac{C_P}{C_V}$$

## 热力学第一定律的应用

#### 等容

$$Q = \Delta E = \nu C_V \Delta T$$

#### 等温

$$Q = A = vRT \ln \frac{p_1}{p_2} = vRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

#### 等压

$$Q = \frac{i+2}{2} \nu R \Delta T$$

$$\Delta E = \nu C_V \Delta T$$

$$A = \nu R \Delta T$$

#### 绝热

$$\Delta E = \frac{i}{2} vR\Delta T = vC_V \Delta T$$

$$A = -\Delta E = -vC_V \Delta T$$

$$pV^{\gamma}=C_{_{1}}$$
  
绝热  
过程  $V^{\gamma-1}T=C_{_{2}}$   
方程  $p^{\gamma-1}T^{-\gamma}=C_{_{3}}$ 

## 热机和循环过程

热机效率: 
$$\eta = \frac{A_{\oplus}}{Q_{\odot \mathbb{Q}}} = 1 - \frac{\left|Q_{2}\right|}{Q_{1}}$$

**致冷系数:** 
$$w = \frac{Q_{2\text{W}}}{|A_{\text{A}}|} = \frac{Q_{2}}{|Q_{1}| - Q_{2}}$$

## 卡诺循环

热机效率: 致冷系数:

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$
 $w = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$ 

重难点:**循环过程(热机效率)** 热力学第二定律,熵变计算

## 热力学第二定律与熵

- (1) 克劳修斯表述
- (2) 开尔文表

述 卡诺定理  $\eta_C \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$ 

熵增加原理

孤立系统 熵永不减少  $\Delta S \geq 0$ 

克劳修斯熵  $S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T}$  (积分沿任意可逆过程)

玻尔兹曼熵  $S = k \ln \Omega$ 

$$\Delta S = k \ln \frac{\Omega_2}{\Omega_1}$$

## 例:一定量的理想气体经历如图所示的循环过程, $A \rightarrow B$ 和

 $C \rightarrow D$ 是等压过程,  $B \rightarrow C$ 和  $D \rightarrow A$ 是绝热过程。已知

 $T_B$ =400K, $T_C$ =300K。求此循环的效率。

解: 
$$Q_{BC} = Q_{DA} = 0$$

$$Q_1 = Q_{AB} = \nu C_P (T_B - T_A) > 0$$

$$Q_2 = Q_{CD} = \nu C_P (T_D - T_C) < 0$$

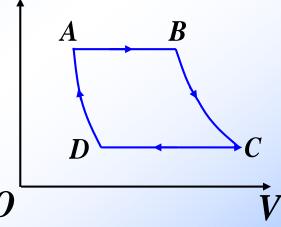
$$\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_2} = 1 - \frac{T_C - T_D}{T_D - T_C}$$

$$B \rightarrow C: T_B^{-\gamma} P_B^{\gamma-1} = T_C^{-\gamma} P_C^{\gamma-1}$$

$$D \rightarrow A: T_D^{-\gamma} P_D^{\gamma-1} = T_A^{-\gamma} P_A^{\gamma-1}$$

$$P_A = P_B, P_C = P_D$$

$$PV = \nu RT$$



$$\therefore \frac{T_C}{T_B} = \frac{T_C - T_D}{T_B - T_A}$$

$$\eta = 1 - \frac{T_C}{T_B}$$

$$= 1 - \frac{300}{400} = 25\%$$