热力学与统计物理习题解答

Thermodynamics and Statistical Physics: Exercises and Solutions

容与

热力学与统计物理系列

2026.9.20

Contents

1 热力学的基本规律 2

1.1 习题 1.1 理想气体的体胀系数、压强系数和等温压缩系数 2
1.2 习题 1.2 由体胀系数和等温压缩系数求物态方程 2
1.3 习题 1.3 简单固体和液体的近似物态方程 4
1.4 习题 1.4 铜块加热时的压强和体积变化 4
1.5 习题 1.5 金属丝温度变化引起的张力变化 6
1.6 习题 1.6 理想弹性丝的弹性模量和线胀系数 7
1.7 习题 1.8 理想气体在多方过程中的热容 8
1.8 习题 1.9 热容为常量的理想气体过程 9
1.9 习题 1.12 比热比随温度变化的理想气体绝热关系 10
1.10 习题 1.16 理想气体等压、等容过程的熵变 11
1.11 习题 1.17 水与恒温热源接触过程的熵变 12
1.12 习题 1.18 电阻器焦耳热过程的熵变 13
1.13 习题 1.19 均匀杆达到均匀温度后的熵增加 14
1.14 习题 1.20 过冷液体与固体的摩尔熵差 15
1.15 习题 1.22 两物体间制冷所需的最小功 16

1

热力学的基本规律

1.1 习题 1.1 理想气体的体胀系数、压强系数和等温压缩系数

习题 1.1

试求理想气体的体胀系数 α, 压强系数 β 和等温压缩系数 κ_T.

解答

已知理想气体的物态方程为

$$pV = \nu RT. \tag{1}$$

由此易得

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{\nu R}{pV} = \frac{1}{T}, \tag{2}$$

$$\beta = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\nu R}{pV} = \frac{1}{T}, \tag{3}$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \left(-\frac{1}{V}\right)\left(-\frac{\nu RT}{p^2}\right) = \frac{1}{p}. \tag{4}$$

1.2 习题 1.2 由体胀系数和等温压缩系数求物态方程

习题 1.2

试证明任何一种具有两个独立参量 T, p 的物质, 其物态方程可由实验测得的体胀系数 α 及等温压缩系数 κ_T, 根据下述积分求得:

$$\ln V = \int (\alpha \,\mathrm{d}T - \kappa_T \,\mathrm{d}p).$$

如果 $\alpha = 1/T$, $\kappa_T = 1/p$, 试求物态方程.

解答

以 T,p 为自变量, 物质的物态方程为

$$V=V(T,p).$$

其全微分为

$$\mathrm{d}V=\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\mathrm{d}T+\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\mathrm{d}p. \tag{1}$$

全式除以 V, 有

$$\frac{\mathrm{d}V}{V}=\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\mathrm{d}T+\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\mathrm{d}p.$$

根据体胀系数 α 和等温压缩系数 κ_T 的定义, 可将上式改写为

$$\frac{\mathrm{d}V}{V}=\alpha\,\mathrm{d}T-\kappa_T\,\mathrm{d}p. \tag{2}$$

上式是以 T,p 为自变量的完整微分. 沿任意的积分路线积分, 有

$$\ln V=\int(\alpha\,\mathrm{d}T-\kappa_T\,\mathrm{d}p). \tag{3}$$

如果实验测得 α 和 κ_T 作为 T,p 的函数, 由上式可得物质的物态方程.
若 $\alpha=1/T$, $\kappa_T=1/p$, 式 (3) 可表示为

$$\ln V=\int\left(\frac{\mathrm{d}T}{T}-\frac{\mathrm{d}p}{p}\right). \tag{4}$$

选择 T–p 图上的分段积分路线, 从 (T_0,p_0) 积分到 (T,p_0), 再积分到 (T,p). 相应地, 体积由 V_0 最终变到 V, 有

$$\ln\frac{V}{V_0}=\ln\frac{T}{T_0}-\ln\frac{p}{p_0}.$$

即

$$\frac{pV}{T}=\frac{p_0V_0}{T_0}=C\quad(\text{常量}),$$

或

$$pV=CT. \tag{5}$$

式 (5) 就是由所给 $\alpha=1/T$, $\kappa_T=1/p$ 求得的物态方程. 确定常量 C 需要进一步的实验数据.

1.3 习题 1.3 简单固体和液体的近似物态方程

习题 1.3

简单固体和液体的体胀系数 α 和等温压缩系数 κ_T 数值都很小, 在一定温度范围内可以把 α 和 κ_T 看作常量. 试证明简单固体和液体的物态方程可近似表示为

$$V(T,p)=V_0(T_0,0)\Big[1+\alpha(T-T_0)-\kappa_T p\Big].$$

解答

以 T,p 为状态参量, 物质的物态方程为

$$V=V(T,p).$$

根据习题 1.2 式 (2), 有

$$\frac{\mathrm{d}V}{V}=\alpha\,\mathrm{d}T-\kappa_T\,\mathrm{d}p. \tag{1}$$

将上式沿 T–p 图上的分段路线积分. 在 α 和 κ_T 可以看作常量的情形下, 有

$$\ln\frac{V}{V_0}=\alpha(T-T_0)-\kappa_T(p-p_0). \tag{2}$$

或

$$V(T,p)=V(T_0,p_0)\mathrm{e}^{\alpha(T-T_0)-\kappa_T(p-p_0)}. \tag{3}$$

考虑到 α 和 κ_T 的数值很小, 将指数函数展开, 准确到 α 和 κ_T 的线性项, 有

$$V(T,p)=V(T_0,p_0)\Big[1+\alpha(T-T_0)-\kappa_T(p-p_0)\Big]. \tag{4}$$

如果取 $p_0=0$, 即有

$$V(T,p)=V(T_0,0)\Big[1+\alpha(T-T_0)-\kappa_T p\Big]. \tag{5}$$

1.4 习题 1.4 铜块加热时的压强和体积变化

习题 1.4

在 $0\,^\circ\mathrm{C}$ 和 $1\,\mathrm{atm}$ 下, 测得一铜块的体胀系数和等温压缩系数分别为

$$\alpha=4.85\times10^{-5}\,\mathrm{K}^{-1},\qquad \kappa_T=7.8\times10^{-7}\,\mathrm{atm}^{-1}.$$

α 和 κ_T 可近似看作常量. 今使铜块加热至 $10\,^\circ\mathrm{C}$. 问:

(a) 压强要增加多少 atm 才能使铜块的体积维持不变?
(b) 若压强增加 100 atm, 铜块的体积改变多少?

解答

(a) 根据习题 1.2 式 (2), 有

$$\frac{\mathrm{d}V}{V} = \alpha\,\mathrm{d}T - \kappa_T\,\mathrm{d}p. \tag{1}$$

上式给出, 在邻近的两个平衡态, 系统的体积差 $\mathrm{d}V$, 温度差 $\mathrm{d}T$ 和压强差 $\mathrm{d}p$ 之间的关系. 如果系统的体积不变, $\mathrm{d}p$ 与 $\mathrm{d}T$ 的关系为

$$\mathrm{d}p = \frac{\alpha}{\kappa_T}\,\mathrm{d}T. \tag{2}$$

在 α 和 κ_T 可以看作常量的情形下, 将式 (2) 积分可得

$$p_2 - p_1 = \frac{\alpha}{\kappa_T}(T_2 - T_1). \tag{3}$$

将式 (2) 积分得到式 (3) 首先意味着, 经准静态等体过程后, 系统在终态和初态的压强差和温度差满足式 (3). 但是应当强调, 只要初态 (V, T_1) 和终态 (V, T_2) 是平衡态, 两态间的压强差和温度差就满足式 (3). 这是因为, 平衡状态的状态参量给定后, 状态函数就具有确定值, 与系统到达该状态的历史无关.
本题讨论的铜块加热的实际过程一般不会是准静态过程. 在加热过程中, 铜块各处的温度可以不等, 铜块与热源可以存在温差等, 但是只要铜块的初态和终态是平衡态, 两态的压强和温度差就满足式 (3).
将所给数据代入, 可得

$$p_2 - p_1 = \frac{4.85\times10^{-5}}{7.8\times10^{-7}}\times 10\,\mathrm{atm} = 622\,\mathrm{atm}.$$

因此, 将铜块由 0 °C 加热到 10 °C, 要使铜块体积保持不变, 压强要增加 622 atm.
(b) 习题 1.3 式 (4) 可改写为

$$\frac{\Delta V}{V_1} = \alpha(T_2 - T_1) - \kappa_T(p_2 - p_1). \tag{4}$$

将所给数据代入, 有

$$\frac{\Delta V}{V_1} = 4.85\times10^{-5}\times10 - 7.8\times10^{-7}\times100 = 4.07\times10^{-4}.$$

因此, 将铜块由 0 °C 加热至 10 °C, 压强由 1 atm 增加 100 atm, 铜块体积将增加原体积的 4.07×10^{-4}.

1.5 习题 1.5 金属丝温度变化引起的张力变化

习题 1.5

描述金属丝的几何参量是长度 L, 力学参量是张力 $\mathcal{T}$, 物态方程是

$$f(\mathcal{T}, L, T) = 0.$$

实验通常在 1 atm 下进行, 其体积变化可以忽略. 线胀系数定义为

$$\alpha = \frac{1}{L}\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_{\mathcal{T}},$$

等温弹性模量定义为

$$E = \frac{L}{A}\left(\frac{\partial \mathcal{T}}{\partial L}\right)_{T},$$

其中 A 是金属丝的截面积. 一般来说, α 和 E 是 T 的函数, 对 $\mathcal{T}$ 仅有微弱的依赖关系, 如果温度变化范围不大, 可以看作常量. 假设金属丝两端固定, 试证明, 当温度由 T_1 降至 T_2 时, 其张力将增加

$$\Delta\mathcal{T} = -EA\alpha(T_2 - T_1).$$

解答

由物态方程

$$f(\mathcal{T}, L, T) = 0 \tag{1}$$

知偏导数间存在以下关系:

$$\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_{\mathcal{T}}\left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{T}}\right)_{L}\left(\frac{\partial \mathcal{T}}{\partial L}\right)_{T} = -1. \tag{2}$$

所以, 有

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial \mathcal{T}}{\partial T}\right)_{L} &= -\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_{\mathcal{T}}\left(\frac{\partial \mathcal{T}}{\partial L}\right)_{T} \\ &= -L\alpha \cdot \frac{A}{L}E = -\alpha AE.\end{aligned} \tag{3}$$

积分得

$$\Delta\mathcal{T} = -EA\alpha(T_2 - T_1). \tag{4}$$

在 $T_2 < T_1$ 的情形下, $\Delta\mathcal{T}$ 是正的. 与习题 1.4 类似, 上述结果不限于保持金属丝长度不变的准静态冷却过程, 只要金属丝的初态和终态是平衡态, 两态的张力差就满足式 (4), 与经历的过程无关.

1.6 习题 1.6 理想弹性丝的弹性模量和线胀系数

习题 1.6

一理想弹性丝的物态方程为

$$\mathcal{T} = bT\left(\frac{L}{L_0} - \frac{L_0^2}{L^2}\right),$$

其中 L 是长度, L_0 是张力 $\mathcal{T}$ 为零时的 L 值, 它只是温度 T 的函数, b 是常量. 试证明:

(a) 等温弹性模量为

$$E = \frac{bT}{A}\left(\frac{L}{L_0} + \frac{2L_0^2}{L^2}\right).$$

式中 A 是弹性丝的截面面积. 在张力为零时, $E_0 = 3bT/A$.

(b) 线胀系数 α 为

$$\alpha = \alpha_0 - \frac{1}{T}\frac{L^3/L_0^3 - 1}{L^3/L_0^3 + 2}, \qquad \alpha_0 = \frac{1}{L_0}\frac{\mathrm{d}L_0}{\mathrm{d}T}.$$

解答

(a) 根据题设, 理想弹性丝的物态方程为

$$\mathcal{T} = bT\left(\frac{L}{L_0} - \frac{L_0^2}{L^2}\right). \tag{1}$$

由此可得等温弹性模量 E 为

$$\begin{aligned} E &= \frac{L}{A}\left(\frac{\partial \mathcal{T}}{\partial L}\right)_T \\ &= \frac{L}{A}bT\left(\frac{1}{L_0} + \frac{2L_0^2}{L^3}\right) \\ &= \frac{bT}{A}\left(\frac{L}{L_0} + \frac{2L_0^2}{L^2}\right). \end{aligned} \tag{2}$$

张力为零时, $L = L_0$, 因而

$$E_0 = \frac{3bT}{A}.$$

(b) 线胀系数 α 的定义为

$$\alpha = \frac{1}{L}\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_{\mathcal{T}}.$$

由链式关系知

$$\alpha = -\frac{1}{L}\left(\frac{\partial \mathcal{T}}{\partial T}\right)_L \left(\frac{\partial L}{\partial \mathcal{T}}\right)_T. \tag{3}$$

而

$$\left(\frac{\partial \mathcal{T}}{\partial T}\right)_L = b\left(\frac{L}{L_0} - \frac{L_0^2}{L^2}\right) + bT\left(-\frac{L}{L_0^2} - \frac{2L_0}{L^2}\right)\frac{\mathrm{d}L_0}{\mathrm{d}T},$$
$$\left(\frac{\partial \mathcal{T}}{\partial L}\right)_T = bT\left(\frac{1}{L_0} + \frac{2L_0^2}{L^3}\right).$$

所以

$$\begin{aligned}\alpha &= -\frac{1}{L}\frac{b\left(\frac{L}{L_0} - \frac{L_0^2}{L^2}\right) - bT\left(\frac{L}{L_0^2} + \frac{2L_0}{L^2}\right)\frac{\mathrm{d}L_0}{\mathrm{d}T}}{bT\left(\frac{1}{L_0} + \frac{2L_0^2}{L^3}\right)} \\ &= \frac{1}{L_0}\frac{\mathrm{d}L_0}{\mathrm{d}T} - \frac{1}{T}\frac{L^3/L_0^3 - 1}{L^3/L_0^3 + 2} \\ &= \alpha_0 - \frac{1}{T}\frac{L^3/L_0^3 - 1}{L^3/L_0^3 + 2}.\end{aligned} \tag{4}$$

1.7 习题 1.8 理想气体在多方过程中的热容

习题 1.8

满足 $pV^n = C$ (常量) 的过程称为多方过程, 其中常数 n 称为多方指数. 试证明: 理想气体在多方过程中的热容 C_n 为

$$C_n = \frac{n-\gamma}{n-1}C_V.$$

解答

根据热容的定义, 多方过程中的热容为

$$C_n = \lim_{\Delta T\to 0}\left(\frac{\Delta Q}{\Delta T}\right)_n = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_n + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_n. \tag{1}$$

对于理想气体, 内能 U 只是温度 T 的函数, 所以

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_n = C_V.$$

因此

$$C_n = C_V + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_n. \tag{2}$$

将多方过程的过程方程 $pV^n = C$ 与理想气体的物态方程联立, 消去压强 p 可得

$$TV^{n-1} = C_1 \quad (\text{常量}). \tag{3}$$

将上式微分, 有

$$V^{n-1}\mathrm{d}T + (n-1)V^{n-2}T\,\mathrm{d}V = 0,$$

所以

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_n = -\frac{V}{(n-1)T}. \tag{4}$$

代入式 (2), 即得

$$\begin{aligned} C_n &= C_V - \frac{pV}{T(n-1)} \\ &= C_V - \frac{\nu R}{n-1} \\ &= \frac{n-\gamma}{n-1}C_V. \end{aligned} \tag{5}$$

其中用了 $C_p - C_V = \nu R$ 和 $C_p = \gamma C_V$.

1.8 习题 1.9 热容为常量的理想气体过程

习题 1.9

试证明, 理想气体在某一过程中的热容 C_n 如果是常量, 该过程一定是多方过程. 多方指数为

$$n = \frac{C_n - C_p}{C_n - C_V}.$$

假设气体的定压热容和定容热容是常量.

解答

根据热力学第一定律, 有

$$\mathrm{d}U = \mathrm{d}Q + \mathrm{d}W. \tag{1}$$

对于准静态过程有

$$\mathrm{d}W = -p\,\mathrm{d}V,$$

对理想气体有

$$\mathrm{d}U = C_V\,\mathrm{d}T,$$

气体在过程中吸收的热量为

$$\mathrm{d}Q = C_n\,\mathrm{d}T.$$

因此式 (1) 可表示为

$$(C_n - C_V)\,\mathrm{d}T = p\,\mathrm{d}V. \tag{2}$$

用理想气体的物态方程 $pV=\nu RT$ 除上式, 并注意 $C_p-C_V=\nu R$, 可得

$$(C_n-C_V)\frac{\mathrm{d}T}{T}=(C_p-C_V)\frac{\mathrm{d}V}{V}. \tag{3}$$

将理想气体的物态方程全式求微分, 有

$$\frac{\mathrm{d}p}{p}+\frac{\mathrm{d}V}{V}=\frac{\mathrm{d}T}{T}. \tag{4}$$

式 (3) 与式 (4) 联立, 消去 $\mathrm{d}T/T$, 有

$$(C_n-C_V)\frac{\mathrm{d}p}{p}+(C_n-C_p)\frac{\mathrm{d}V}{V}=0. \tag{5}$$

令

$$n=\frac{C_n-C_p}{C_n-C_V},$$

可将式 (5) 表示为

$$\frac{\mathrm{d}p}{p}+n\frac{\mathrm{d}V}{V}=0. \tag{6}$$

如果 C_p, C_V 和 C_n 都是常量, 将上式积分即得

$$pV^n=C \quad (\text{常量}). \tag{7}$$

式 (7) 表明, 该过程是多方过程.

1.9 习题 1.12 比热比随温度变化的理想气体绝热关系

习题 1.12

假设理想气体的 C_p 和 C_V 之比 γ 是温度的函数. 试求在准静态绝热过程中 T 和 V 的关系. 该关系式中要用到一个函数 $F(T)$, 其表达式为

$$\ln F(T)=\int\frac{\mathrm{d}T}{(\gamma-1)T}.$$

解答

根据理想气体在准静态绝热过程中满足的关系, 有

$$C_V\,\mathrm{d}T+p\,\mathrm{d}V=0. \tag{1}$$

用物态方程 $pV=\nu RT$ 除上式, 第一项用 νRT 除, 第二项用 pV 除, 可得

$$\frac{C_V}{\nu R}\frac{\mathrm{d}T}{T}+\frac{\mathrm{d}V}{V}=0. \tag{2}$$

利用

$$C_p-C_V=\nu R,\qquad \frac{C_p}{C_V}=\gamma,$$

可将式 (2) 改写为

$$\frac{1}{\gamma-1}\frac{\mathrm{d}T}{T}+\frac{\mathrm{d}V}{V}=0. \tag{3}$$

将上式积分, 如果 γ 是温度的函数, 定义

$$\ln F(T)=\int\frac{1}{\gamma-1}\frac{\mathrm{d}T}{T}, \tag{4}$$

可得

$$\ln F(T)+\ln V=C_1\quad(\text{常量}), \tag{5}$$

或

$$F(T)V=C\quad(\text{常量}). \tag{6}$$

式 (6) 给出当 γ 是温度的函数时, 理想气体在准静态绝热过程中 T 和 V 的关系.

1.10 习题 1.16 理想气体等压、等容过程的熵变

习题 1.16

理想气体分别经等压过程和等容过程, 温度由 T_1 升至 T_2. 假设 γ 是常数, 试证明前者的熵增加值为后者的 γ 倍.

解答

根据理想气体熵函数的表达式, 有

$$S=C_p\ln T-\nu R\ln p+S_0. \tag{1}$$

在等压过程中温度由 T_1 升到 T_2 时, 熵增加值 ΔS_p 为

$$\Delta S_p=C_p\ln\frac{T_2}{T_1}. \tag{2}$$

根据理想气体熵函数的另一种表达式, 有

$$S = C_V \ln T + \nu R \ln V + S_0. \tag{3}$$

在等容过程中温度由 T_1 升到 T_2 时, 熵增加值 ΔS_V 为

$$\Delta S_V = C_V \ln \frac{T_2}{T_1}. \tag{4}$$

所以

$$\frac{\Delta S_p}{\Delta S_V} = \frac{C_p}{C_V} = \gamma. \tag{5}$$

1.11 习题 1.17 水与恒温热源接触过程的熵变

习题 1.17

温度为 0 °C 的 1 kg 水与温度为 100 °C 的恒温热源接触后, 水温达到 100 °C. 试分别求水和热源的熵变以及整个系统的总熵变. 欲使参与过程的整个系统的熵保持不变, 应如何使水温从 0 °C 升至 100 °C? 已知水的比热容为 $4.18\,\mathrm{J\,g^{-1}\,K^{-1}}$.

解答

0 °C 的水与温度为 100 °C 的恒温热源接触后水温升为 100 °C, 这一过程是一个不可逆过程. 为求水、热源和整个系统的熵变, 可以设想一个可逆过程, 它使水和热源分别产生原来不可逆过程中同样的变化, 通过设想的可逆过程来求不可逆过程前后的熵变. 为求水的熵变, 设想有一系列彼此温差为无穷小的热源, 其温度分布在 0 °C 与 100 °C 之间. 令水依次从这些热源吸热, 使水温由 0 °C 升至 100 °C. 在这可逆过程中, 水的熵变为

$$\begin{aligned} \Delta S_{水} &= \int_{273}^{373} \frac{mc_p\,\mathrm{d}T}{T} = mc_p \ln \frac{373}{273} \\ &= 10^3 \times 4.18 \times \ln \frac{373}{273}\,\mathrm{J\,K^{-1}} \\ &= 1304.6\,\mathrm{J\,K^{-1}}. \end{aligned} \tag{1}$$

水从 0 °C 升温至 100 °C 所吸收的总热量 Q 为

$$Q = mc_p \Delta T = 10^3 \times 4.18 \times 100\,\mathrm{J} = 4.18 \times 10^5\,\mathrm{J}.$$

由于水的状态变化相同, 式 (1) 所给出的熵变也就是原来不可逆过程中水的熵变.
为求热源的熵变, 可令热源向温度为 100 °C 的另一热源放出热量 Q. 在这可逆过程中,

热源的熵变为

$$\Delta S_{\text{热源}} = -\frac{Q}{373} = -\frac{4.18\times10^5}{373}\,\mathrm{J\,K^{-1}} = -1120.6\,\mathrm{J\,K^{-1}}. \tag{2}$$

由于热源的状态变化相同, 式 (2) 给出的熵变也就是原来的不可逆过程中热源的熵变. 则整个系统的总熵变为

$$\Delta S_{\text{总}} = \Delta S_{\text{水}} + \Delta S_{\text{热源}} = 184\,\mathrm{J\,K^{-1}}. \tag{3}$$

为使水温从 0 °C 升至 100 °C 而参与过程的整个系统的熵保持不变, 应令水与温度分布在 0 °C 与 100 °C 之间的一系列热源吸热. 水的熵变 $\Delta\widetilde{S}_{\text{水}}$ 仍由式 (1) 给出. 这一系列热源的熵变之和为

$$\Delta\widetilde{S}_{\text{热源}} = -\int_{273}^{373}\frac{mc_p\,\mathrm{d}T}{T} = -1304.6\,\mathrm{J\,K^{-1}}. \tag{4}$$

参与过程的整个系统的总熵变为

$$\Delta\widetilde{S}_{\text{总}} = \Delta\widetilde{S}_{\text{水}} + \Delta\widetilde{S}_{\text{热源}} = 0. \tag{5}$$

1.12 习题 1.18 电阻器焦耳热过程的熵变

习题 1.18

10 A 的电流通过一个 25 Ω 的电阻器, 历时 1 s.

(a) 若电阻器保持为室温 27 °C, 试求电阻器的熵增加值.

(b) 若电阻器被一绝热壳包装起来, 其初温为 27 °C, 电阻器的质量为 10 g, 比定压热容 c_p 为 $0.84\,\mathrm{J\,g^{-1}\,K^{-1}}$, 问电阻器的熵增加值为多少?

解答

(a) 以 T, p 为电阻器的状态参量. 设想过程是在大气压下进行的, 如果电阻器的温度也保持为室温 27 °C 不变, 则电阻器的熵作为状态函数也就保持不变, 因而

$$\Delta S = 0.$$

(b) 如果电阻器被绝热壳包装起来, 电流产生的焦耳热 Q 将全部被电阻器吸收而使其温度由 T_i 升为 T_f, 所以有

$$mc_p(T_f - T_i) = I^2Rt, \tag{1}$$

故

$$\begin{aligned} T_f &= T_i + \frac{I^2 R t}{m c_p} \\ &= \left(300 + \frac{10^2 \times 25 \times 1}{10^{-2} \times 0.84 \times 10^3}\right) \mathrm{K} \\ &\simeq 600\,\mathrm{K}. \end{aligned}$$

电阻器的熵变可参照熵函数的计算方法求出, 为

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_{T_i}^{T_f} \frac{m c_p \,\mathrm{d}T}{T} = m c_p \ln \frac{T_f}{T_i} \\ &= 10^{-2} \times 0.84 \times 10^3 \ln \frac{600}{300}\,\mathrm{J\,K^{-1}} \\ &= 5.8\,\mathrm{J\,K^{-1}}. \end{aligned}$$

1.13 习题 1.19 均匀杆达到均匀温度后的熵增加

习题 1.19

均匀杆的温度一端为 T_1, 另一端为 T_2. 试计算达到均匀温度 $\frac{1}{2}(T_1+T_2)$ 后的熵增加值.

解答

以 L 表示杆的长度. 杆的初始状态是 $l=0$ 端温度为 T_2, $l=L$ 端温度为 T_1, 温度梯度为 $\frac{T_1-T_2}{L}$ (设 $T_1>T_2$). 这是一个非平衡状态. 通过均匀杆中的热传导过程, 最终达到具有均匀温度 $\frac{1}{2}(T_1+T_2)$ 的平衡状态.

为求这一过程的熵变, 将杆分为长度为 $\mathrm{d}l$ 的许多小段. 位于 l 到 $l+\mathrm{d}l$ 的小段, 初温为

$$T = T_2 + \frac{T_1 - T_2}{L} l. \tag{1}$$

这小段由初温 T 变到终温 $\frac{1}{2}(T_1+T_2)$ 后的熵增加值为

$$\begin{aligned} \mathrm{d}S_l &= c_p \,\mathrm{d}l \int_T^{(T_1+T_2)/2} \frac{\mathrm{d}T}{T} \\ &= c_p \,\mathrm{d}l \ln \frac{(T_1+T_2)/2}{T_2 + (T_1-T_2)l/L}, \end{aligned} \tag{2}$$

其中 c_p 是均匀杆单位长度的定压热容. 根据熵的可加性, 整个均匀杆的熵增加值为

$$\begin{aligned}\Delta S &= \int \mathrm{d}S_l \\ &= c_p \int_0^L \left[\ln \frac{T_1+T_2}{2} - \ln\left(T_2 + \frac{T_1-T_2}{L} l\right)\right] \mathrm{d}l \\ &= c_p L \ln \frac{T_1+T_2}{2} - \frac{c_p L}{T_1-T_2}\left(T_1 \ln T_1 - T_2 \ln T_2 - T_1 + T_2\right) \\ &= C_p \left(\ln \frac{T_1+T_2}{2} - \frac{T_1 \ln T_1 - T_2 \ln T_2}{T_1-T_2} + 1\right),\end{aligned} \tag{3}$$

其中 $C_p = c_p L$ 是杆的定压热容.

1.14 习题 1.20 过冷液体与固体的摩尔熵差

习题 1.20

一物质固态的摩尔热容为 C_s, 液态的摩尔热容为 C_L. 假设 C_s 和 C_L 都可看作常量. 在某一压强下, 该物质的熔点为 T_0, 相变潜热为 Q_0. 求在温度为 T_1 $(T_1 < T_0)$ 时, 过冷液体与同温度下固体的摩尔熵差. 假设过冷液体的摩尔热容亦为 C_L.

解答

我们用熵函数的表达式进行计算. 以 T, p 为状态参量. 在讨论固定压强下过冷液体与固体的熵差时不必考虑压强参量的变化. 以 a 态表示温度为 T_1 的固态, b 态表示在熔点 T_0 的固态. b, a 两态的摩尔熵差为

$$\Delta S_{ba} = \int_{T_1}^{T_0} \frac{C_s \,\mathrm{d}T}{T} = C_s \ln \frac{T_0}{T_1}. \tag{1}$$

以 c 表示在熔点 T_0 的液相, c, b 两态的摩尔熵差为

$$\Delta S_{cb} = \frac{Q_0}{T_0}. \tag{2}$$

以 d 态表示温度为 T_1 的过冷液态, d, c 两态的摩尔熵差为

$$\Delta S_{dc} = \int_{T_0}^{T_1} \frac{C_L \,\mathrm{d}T}{T} = C_L \ln \frac{T_1}{T_0}. \tag{3}$$

熵是态函数, d, a 两态的摩尔熵差 ΔS_{da} 为

$$\begin{aligned}\Delta S_{da} &= \Delta S_{dc} + \Delta S_{cb} + \Delta S_{ba} \\ &= C_L \ln \frac{T_1}{T_0} + \frac{Q_0}{T_0} + C_s \ln \frac{T_0}{T_1} \\ &= \frac{Q_0}{T_0} + (C_s - C_L) \ln \frac{T_0}{T_1}.\end{aligned} \tag{4}$$

1.15 习题 1.22 两物体间制冷所需的最小功

习题 1.22

有两个状态相同的物体, 热容为常量, 初始温度同为 T_i. 今令一制冷机在这两个物体间工作, 使其中一个物体的温度降低到 T_2 为止. 假设物体维持在定压下, 并且不发生相变. 试根据熵增加原理证明, 此过程所需的最小功为

$$W_{\min} = C_p \left(\frac{T_i^2}{T_2} + T_2 - 2T_i \right).$$

解答

制冷机在具有相同的初始温度 T_i 的两个物体之间工作, 将热量从物体 2 送到物体 1, 使物体 2 的温度降至 T_2 为止. 以 T_1 表示物体 1 的终态温度, C_p 表示物体的定压热容, 则物体 1 吸取的热量为

$$Q_1 = C_p(T_1 - T_i). \tag{1}$$

物体 2 放出的热量为

$$Q_2 = C_p(T_i - T_2). \tag{2}$$

经过多次循环后, 制冷机接收外界的功为

$$W = Q_1 - Q_2 = C_p(T_1 + T_2 - 2T_i). \tag{3}$$

由此可知, 对于给定的 T_i 和 T_2, T_1 越低所需外界的功越小.
以 ΔS_1, ΔS_2 和 ΔS_3 分别表示过程终了后物体 1、物体 2 和制冷机的熵变. 由熵的可加性和熵增加原理, 整个系统的熵变为

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 \geq 0. \tag{4}$$

显然

$$\Delta S_1 = C_p \ln \frac{T_1}{T_i}, \qquad \Delta S_2 = C_p \ln \frac{T_2}{T_i}, \qquad \Delta S_3 = 0.$$

因此熵增加原理要求

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_1 T_2}{T_i^2} \geq 0, \tag{5}$$

或

$$\frac{T_1 T_2}{T_i^2} \geq 1. \tag{6}$$

对于给定的 T_i 和 T_2, 最低的 T_1 为

$$T_1 = \frac{T_i^2}{T_2}.$$

代入式 (3), 即有

$$W_{\min} = C_p \left(\frac{T_i^2}{T_2} + T_2 - 2T_i \right). \tag{7}$$

式 (7) 对应于所经历的整个过程是可逆过程.