一 熵

1 熵概念的引入

如何判断孤立系统中过程进行的方向？

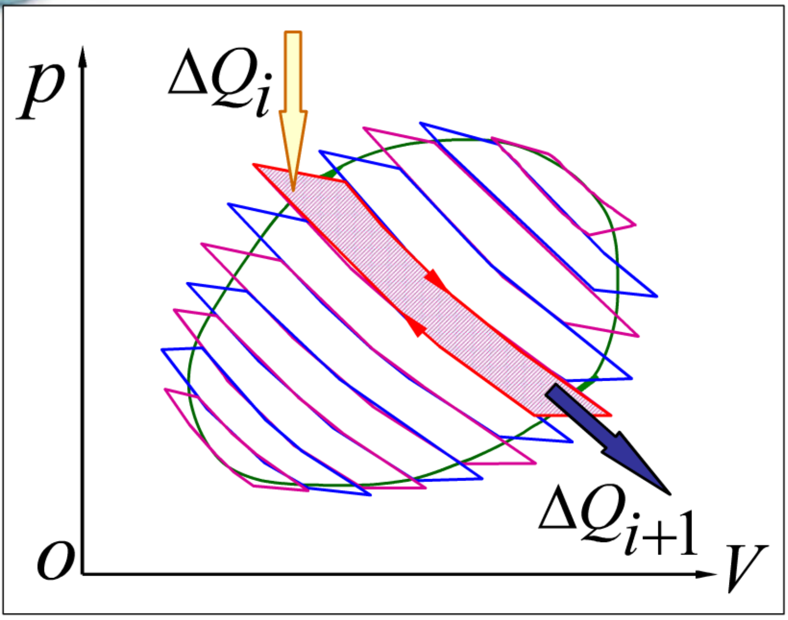
可逆卡诺机 $\eta = \dfrac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \dfrac{T_1 - T_2}{T_1}$

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} \qquad \frac{Q_1}{T_1} + \frac{\boxed{Q_2}}{T_2} = 0$$

热温比 $\dfrac{Q}{T}$ 等温过程中吸收或放出的热量与热源温度之比 .

- **结论：** 可逆卡诺循环中，热温比总和为零 .

- 任意的可逆循环可视为由许多可逆卡诺循环所组成.



一微小可逆卡诺循环

$$\frac{\Delta Q_i}{T_i}+\frac{\Delta Q_{i+1}}{T_{i+1}}=0$$

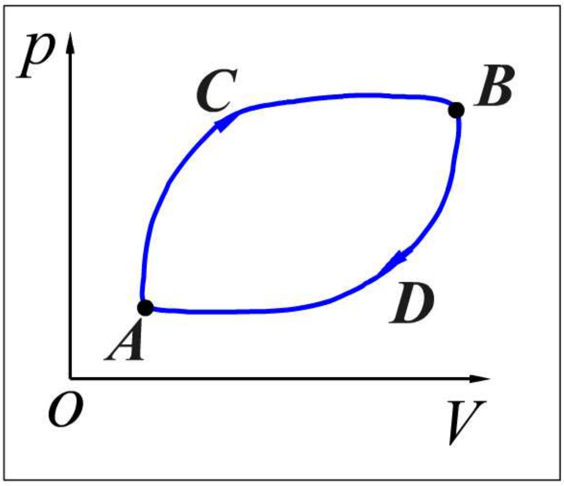
对所有微小循环求和

$$\sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_i}=0$$

$i\to\infty$ 时，则 $\oint\frac{\mathrm{d}Q}{T}=0$

◆ **结论：** 对任一可逆循环过程，热温比之和为零．

2 熵是态函数



$$\oint\frac{\mathrm{d}Q}{T}=\int_{ACB}\frac{\mathrm{d}Q}{T}+\int_{BDA}\frac{\mathrm{d}Q}{T}=0$$

可逆过程 $$\int_{BDA}\frac{\mathrm{d}Q}{T}=-\int_{ADB}\frac{\mathrm{d}Q}{T}$$

$$\int_{ACB}\frac{\mathrm{d}Q}{T}=\int_{ADB}\frac{\mathrm{d}Q}{T}$$

可逆过程 $$S_B-S_A=\int_A^B\frac{\mathrm{d}Q}{T}$$

◆ 在可逆过程中，系统从状态A变化到状态B，其热温比的积分只决定于初末状态，而与过程无关. 据此可知热温比的积分是一态函数的增量，此态函数称为熵.

物理意义

热力学系统从初态 A 变化到末态 B，系统熵的增量等于初态 A 和末态 B 之间任意一可逆过程热温比（ $\mathrm{d}Q/T$ ）的积分.

可逆过程 $$S_B - S_A = \int_A^B \frac{\mathrm{d}Q}{T}$$

无限小可逆过程 $$\boxed{\mathrm{d}S = \frac{\mathrm{d}Q}{T}}$$

- 熵的单位 $\boxed{\mathrm{J/K}}$

二 熵变的计算

（1）熵是态函数，与过程无关. 因此, 可在两平衡态之间假设任一可逆过程，从而可计算熵变 .

（2）当系统分为几个部分时， 各部分的熵变之和等于系统的熵变 .

例1 计算不同温度液体混合后的熵变．质量为0.30 kg、温度为 90°C 的水，与质量为 0.70 kg、温度为 20°C 的水混合后，最后达到平衡状态. 试求水的熵变. 设整个系统与外界间无能量传递．

解 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'，水的定压比热容为

$$c_p = 4.18 \times 10^3 \mathrm{J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}}$$

由能量守恒得

$$0.30 \times c_p (363\mathrm{K} - T') = 0.70 \times c_p (T' - 293\mathrm{K})$$

$$T' = 314\,\mathrm{K}$$

$$m_1 = 0.3\,\mathrm{kg} \qquad m_2 = 0.7\,\mathrm{kg}$$

$$T_1 = 363\,\mathrm{K} \qquad T_2 = 293\,\mathrm{K} \qquad T' = 314\,\mathrm{K}$$

各部分热水的熵变

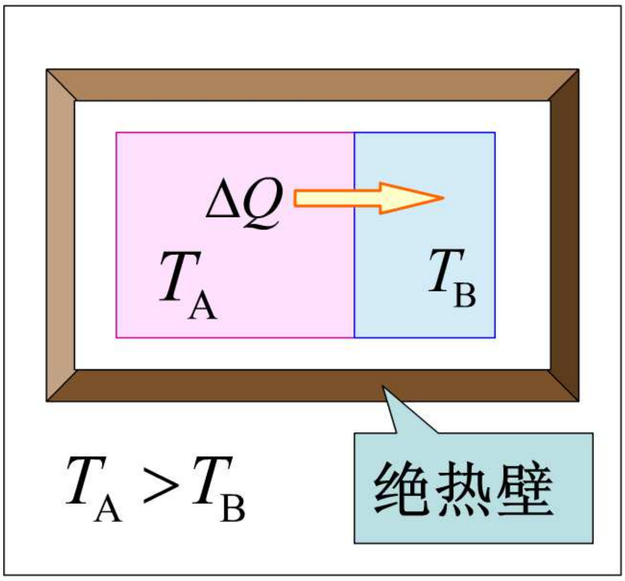
$$\Delta S_1 = \int \frac{\mathrm{d}Q}{T} = m_1 c_p \int_{T_1}^{T'} \frac{\mathrm{d}T}{T} = m_1 c_p \ln\frac{T'}{T_1} = -182\,\mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

$$\Delta S_2 = \int \frac{\mathrm{d}Q}{T} = m_2 c_p \int_{T_2}^{T'} \frac{\mathrm{d}T}{T} = m_2 c_p \ln\frac{T'}{T_2} = 203\,\mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 21\,\mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

例2 求热传导中的熵变.

设在微小时间 Δt 内，从 **A** 传到 **B** 的热量为 ΔQ.



$$\Delta S_A = \frac{-\Delta Q}{T_A}$$

$$\Delta S_B = \frac{\Delta Q}{T_B}$$

$$\Delta S = \Delta S_{\mathrm{A}} + \Delta S_{\mathrm{B}} = -\frac{\Delta Q}{T_{\mathrm{A}}} + \frac{\Delta Q}{T_{\mathrm{B}}}$$

$$\because T_{\mathrm{A}} > T_{\mathrm{B}} \qquad \therefore \Delta S > 0$$

同样，此孤立系统中不可逆过程熵亦是增加的 .

三 熵增加原理:

孤立系统中的熵永不减少.

$$\boxed{\Delta S \geqslant 0}$$

$$\begin{cases}\text{孤立系统不可逆过程} & \Delta S > 0 \\ \text{孤立系统可逆过程} & \Delta S = 0\end{cases}$$

孤立系统中的可逆过程，其熵不变；孤立系统中的不可逆过程，其熵要增加 .

平衡态 A $\xrightarrow{\text{可逆过程}}$ 平衡态 B （熵不变）

非平衡态 $\xrightarrow[\text{自发过程}]{\text{不可逆过程}}$ 平衡态（熵增加）

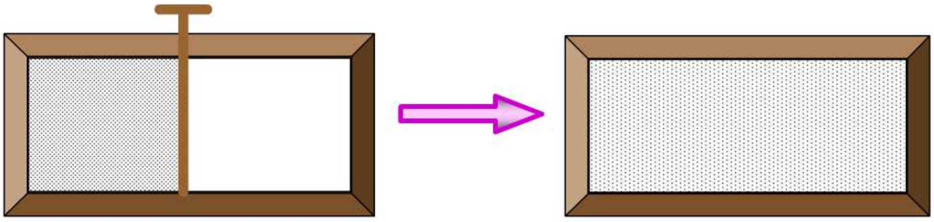
- 熵增加原理成立的条件：孤立系统或绝热过程.

- 熵增加原理的应用：给出自发过程进行方向的判据 .

四 熵增加原理与热力学第二定律

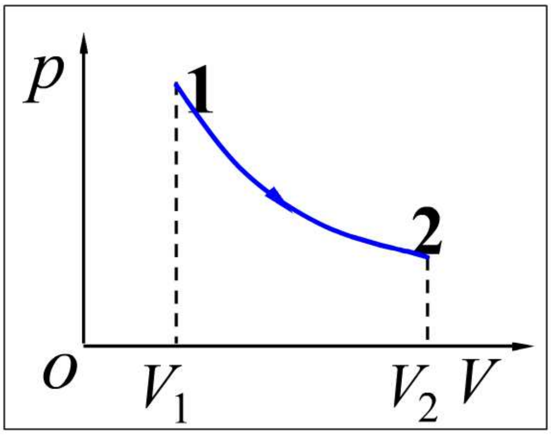
热力学第二定律亦可表述为：一切自发过程总是向着熵增加的方向进行 .

证明 理想气体绝热自由膨胀过程是不可逆的 .



$$(p_1, V_1, T) \qquad\qquad (p_2, V_2, T)$$

$$\boxed{\because Q = 0,\ \ W = 0,\ \ \therefore \Delta E = 0,\ \ \Delta T = 0}$$



在态1和态2之间假设一可逆等温膨胀过程

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\mathrm{d}Q}{T} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{m}{M} R \frac{\mathrm{d}V}{V}$$

$$= \frac{m}{M} R \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$$

不可逆