



13-7 熵、熵增加原理

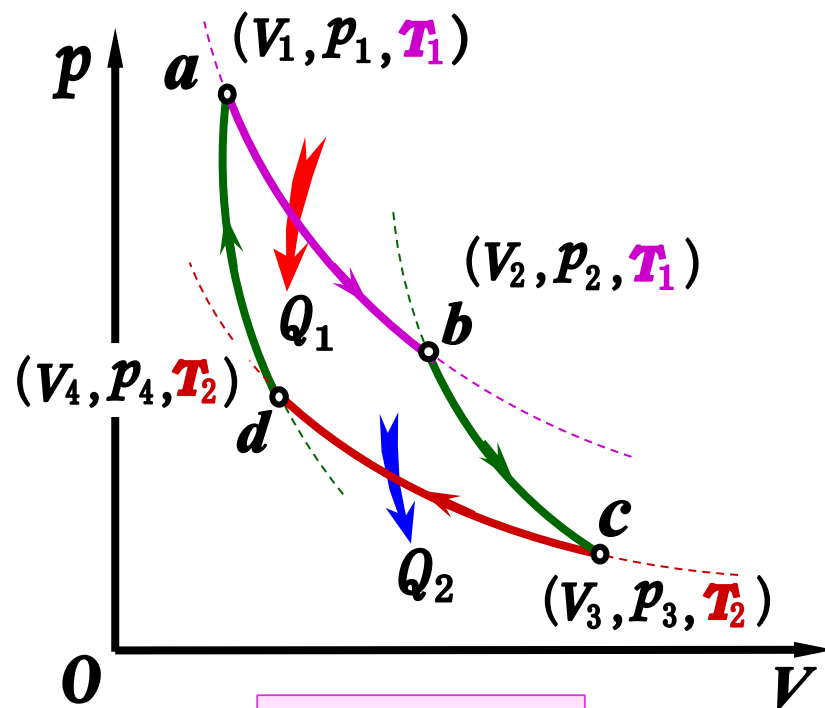
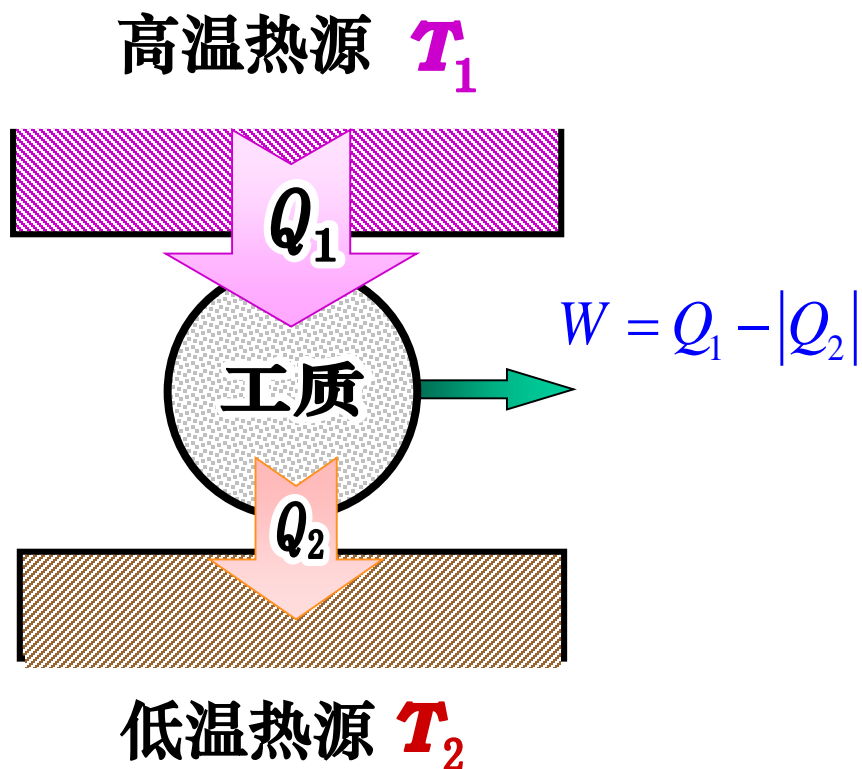
重点

掌握：1、熵的定义及熵增（熵变）的计算
定性：2、熵增加原理

一、熵（克劳修斯熵）（重点）

1、熵概念的引入

可逆卡诺热机：



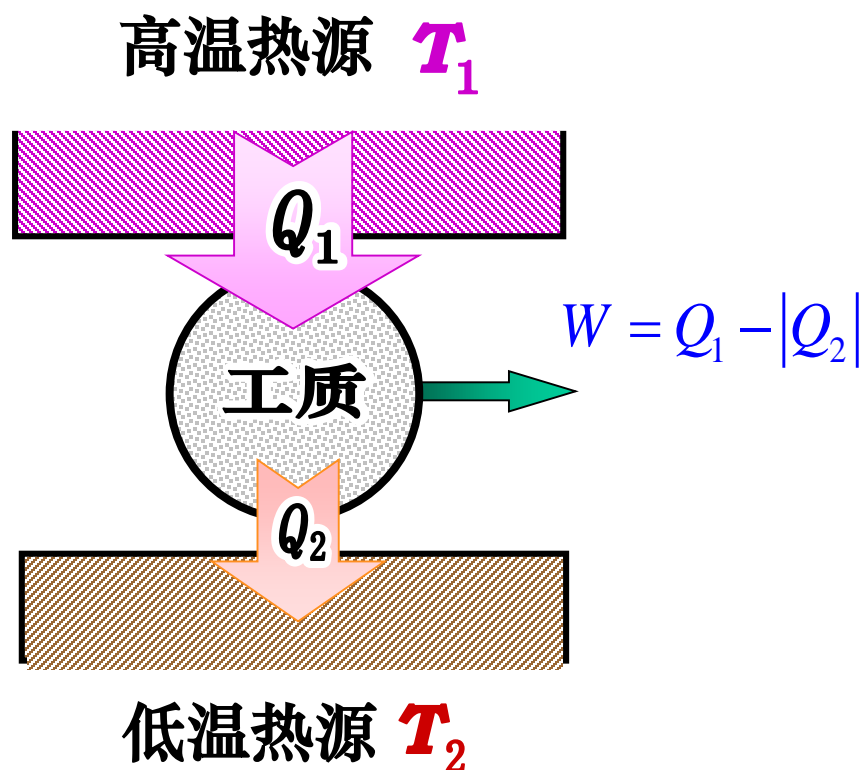
$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

一、熵（克劳修斯熵）（重点）

1、熵概念的引入

可逆卡诺热机：

$$\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$



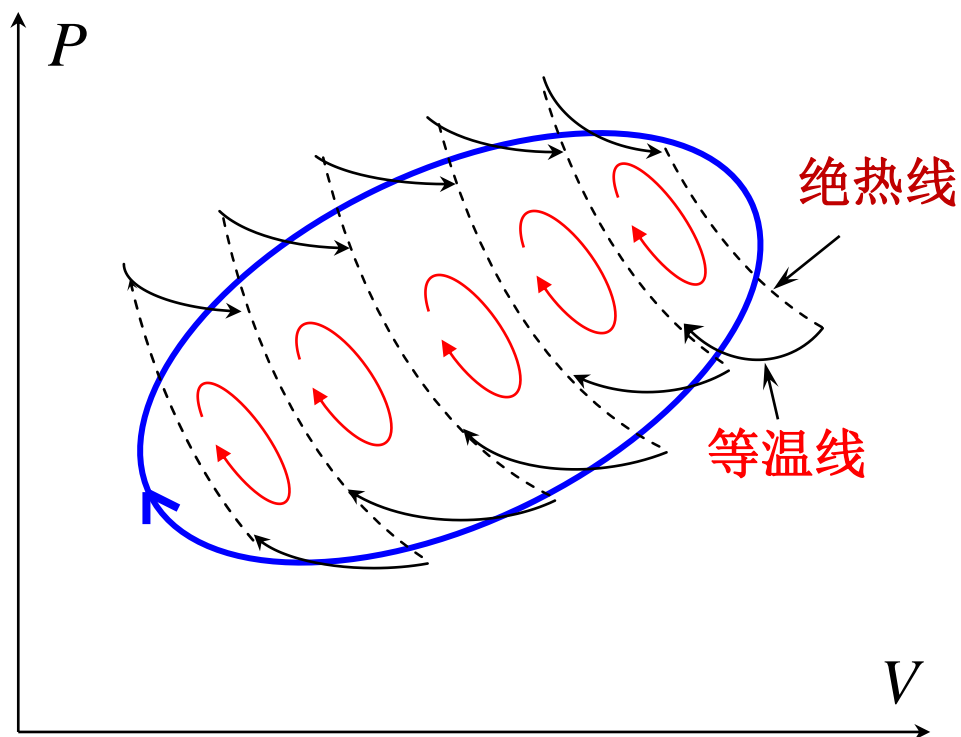
$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

热温比： $\frac{Q}{T}$

◆结论：可逆卡诺循环中，热温比总和为零。

一、熵（克劳修斯熵）（重点）

1、熵概念的引入 任意一个可逆循环

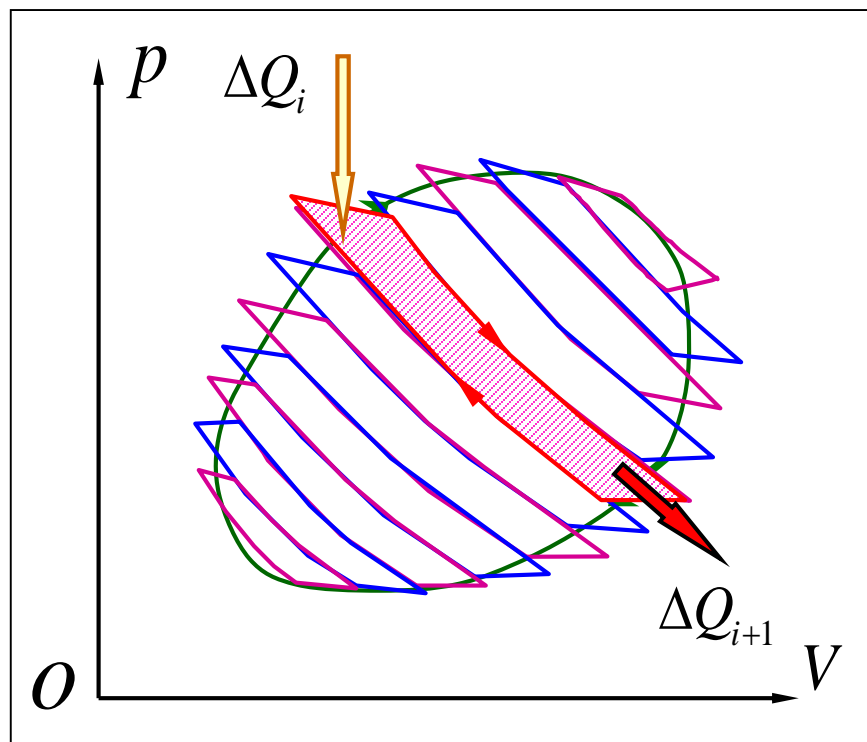


对于任意一个可逆循环
可以看作是无数个卡诺循
环组成，相邻两个卡诺循
环的绝热过程曲线重合，方向
相反，互相抵消。

当卡诺循环数无限增加
时，锯齿形曲线无限接近于
用蓝色线表示的可逆循环。

一、熵（克劳修斯熵）（重点）

1、熵概念的引入



任一微小可逆卡诺循环

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

对所有微小可逆卡诺循环求和

$$\sum_i \left(\frac{\Delta Q_i}{T_i} \right) = 0$$

$$i \rightarrow \infty \text{ 时, 则 } \oint \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{可逆}} = 0$$

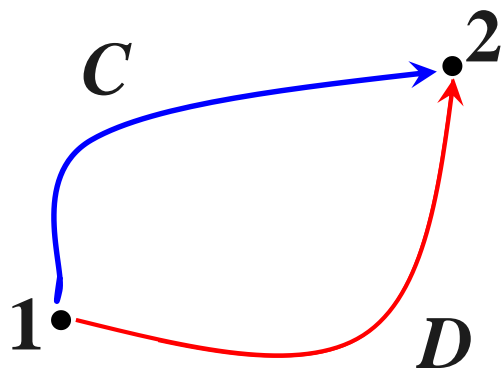
◆任意的可逆循环可视为由许多可逆卡诺循环所组成。

◆结论：对任一可逆循环过程，热温比之和恒为零。

一、熵（克劳修斯熵）（重点）

1、熵概念的引入

可逆过程



$$\oint \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{可逆}} = \underbrace{\int_1^2 \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{可逆}}}_{1C2} + \underbrace{\int_2^1 \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{可逆}}}_{2D1} = 0$$

$$\underbrace{\int_1^2 \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{可逆}}}_{1C2} = - \underbrace{\int_2^1 \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{可逆}}}_{2D1}$$

$$\underbrace{\int_1^2 \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{可逆}}}_{1C2} = \underbrace{\int_1^2 \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{可逆}}}_{1D2}$$

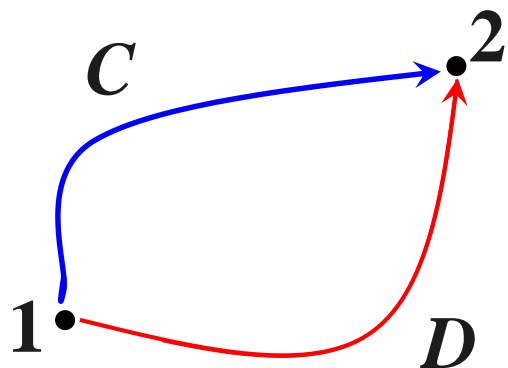
一、熵（克劳修斯熵）（重点）

1、熵概念的引入

可逆过程

$$\int_1^2 \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{可逆}} = \int_1^2 \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{可逆}}$$

1C2 1D2



在可逆过程中，系统从状态 1变化到状态 2，其热温比的积分只决定于始末状态，与过程无关。

据此可知，可逆过程中，热温比的积分是一状态函数的增量。

引入态函数（状态的单值函数）——熵 S

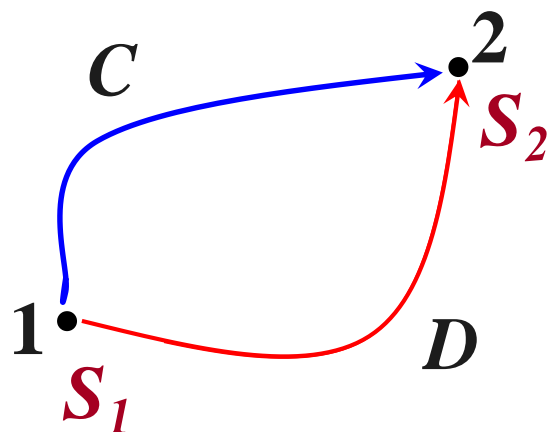
一、熵（克劳修斯熵）（重点）

1、熵概念的引入

可逆过程

$$\int_1^2 \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{可逆}} = \int_1^2 \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{可逆}}$$

$\overbrace{1C2}$ $\underbrace{1D2}$



规定: $S_2 - S_1 = \int_1^2 \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{可逆}}$

熵增
(熵变)

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{可逆}}$$

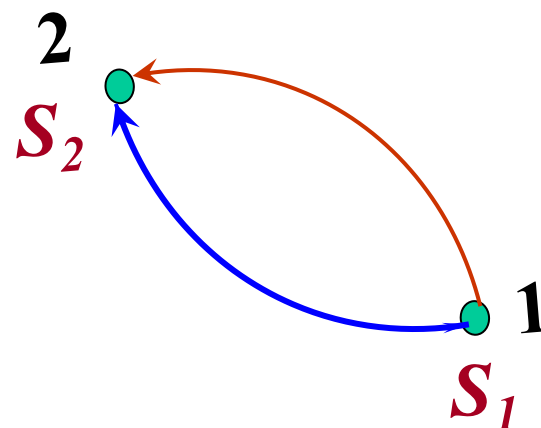
引入态函数(状态的单值函数)——熵 S

一、熵（克劳修斯熵）（重点）

1、熵概念的引入

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{可逆}}$$

无限小可逆过程: $dS = \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{可逆}}$



- 1) 熵是状态的单值函数（态函数）；
- 2) 系统熵增（熵变）与过程无关，只决定于系统的始态和末态；
- 3) 熵是广延量，熵值具有可加性。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。

系统的总熵 = 各部分熵之和；即 $S = \sum S_i$ 或 $S = \int dS$

一、熵（克劳修斯熵）（重点）

2、熵增（熵变）的计算

为了正确计算熵增（熵变），必须注意以下几点：

- 1) 熵是系统状态的单值函数
- 2) 对于可逆过程熵变可用下式进行计算

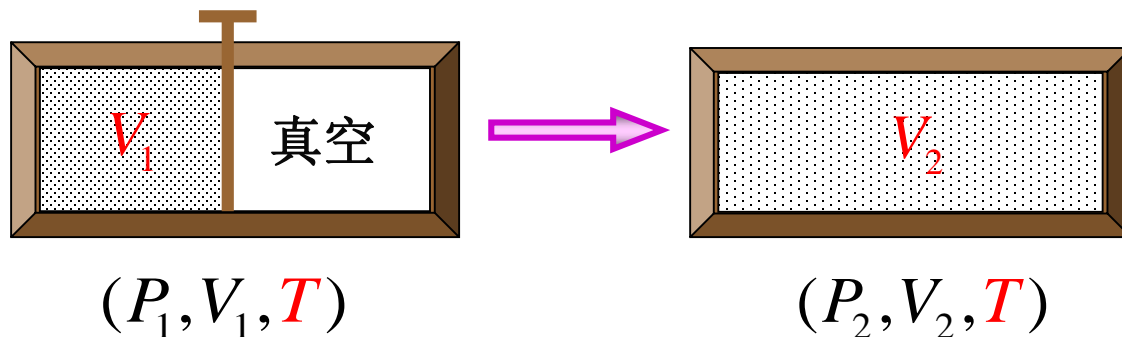
$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 dS = \int_1^2 \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{可逆}}$$

- 3) 如果过程是不可逆的不能直接应用上式

由于熵是一个态函数，熵变与过程无关，可以设计一个始末状态相同的可逆过程来代替，然后再应用2) 式进行熵变的计算。

例11：计算理想气体绝热自由膨胀过程的熵增。

(非准静态过程，不可逆)



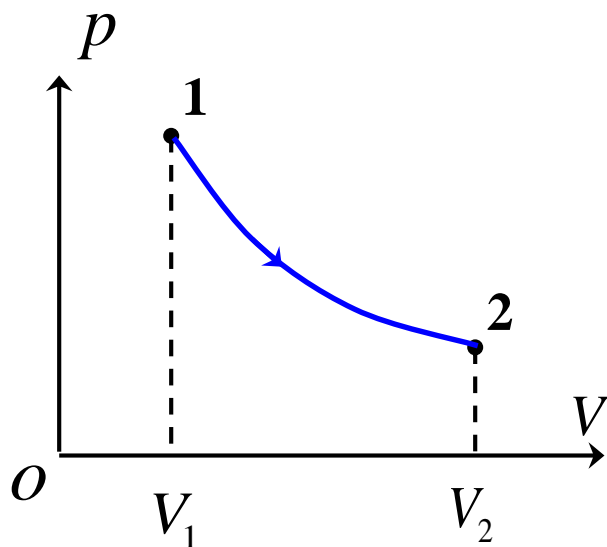
$$\because Q = 0,$$

$$W = 0,$$

$$\Rightarrow \Delta E = 0$$

$$\Rightarrow \Delta T = 0$$

始末状态，
温度相同



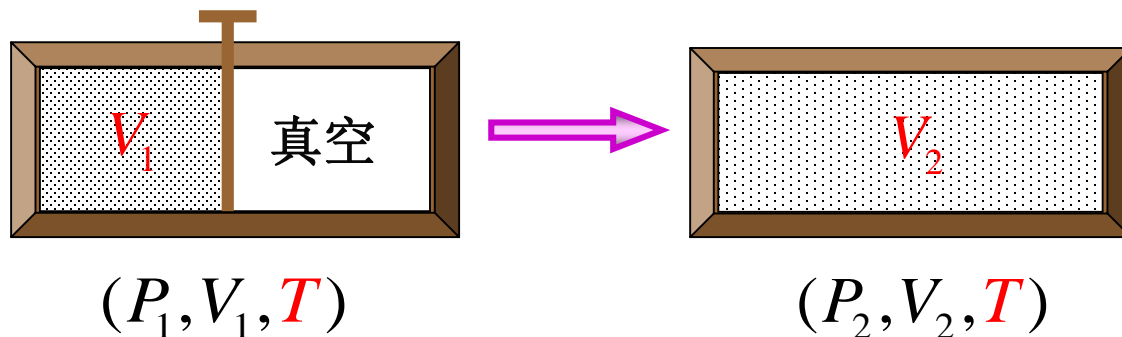
假设一可逆等温膨胀过程

$$\begin{aligned}
 \Delta S &= S_2 - S_1 = \int_1^2 \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{可逆}} = \int_1^2 \frac{dW}{T} \\
 &= \int_1^2 \frac{pdV}{T} = \int_1^2 \frac{\nu RT}{V} \cdot \frac{dV}{T} = \int_{V_1}^{V_2} \nu R \frac{dV}{V} \\
 &= \nu R \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) > 0
 \end{aligned}$$

不可逆过程
熵增加

例11：计算理想气体绝热自由膨胀过程的熵增。

(非准静态过程，不可逆)



$$\because Q = 0,$$

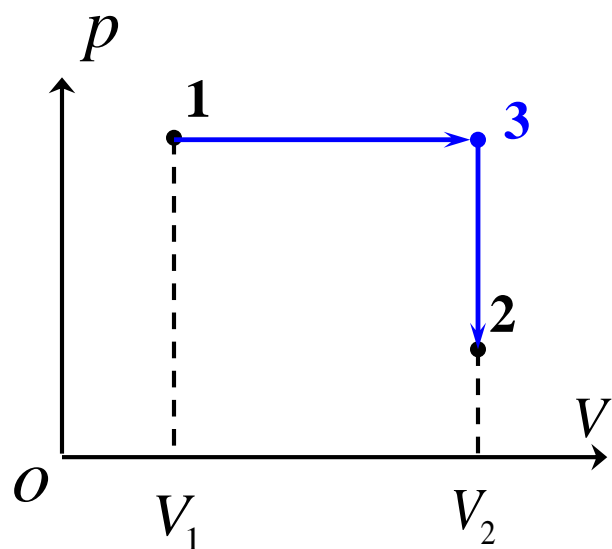
$$W = 0,$$

$$\Rightarrow \Delta E = 0$$

$$\Rightarrow \Delta T = 0$$

始末状态，
温度相同

假设一可逆（等压+等容）过程

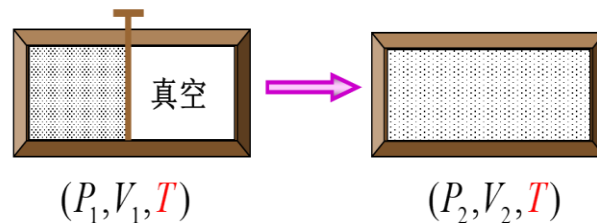


$$\begin{aligned}
 \Delta S &= S_2 - S_1 = \Delta S_{1 \rightarrow 3} + \Delta S_{3 \rightarrow 2} = \int_1^3 \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{可逆}} + \int_3^2 \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{可逆}} \\
 &= \int_{T_1}^{T_3} \frac{\nu C_P dT}{T} + \int_{T_3}^{T_2} \frac{\nu C_V dT}{T} = \int_{T_1}^{T_3} \frac{\nu (C_V + R) dT}{T} + \int_{T_3}^{T_2} \frac{\nu C_V dT}{T} \\
 &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{\nu C_V dT}{T} + \int_{T_1}^{T_3} \frac{\nu R dT}{T} = \nu R \ln \frac{T_3}{T_1} = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}
 \end{aligned}$$

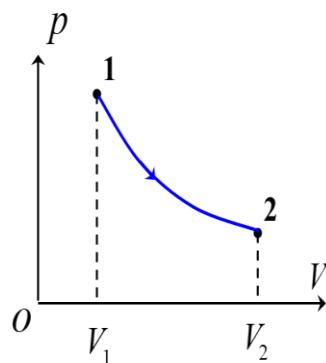
用一隔板将一绝热容器分成体积分别为 V_1 、 V_2 两个部分，
两部分分别盛有 ν_1 mol氮气和 ν_2 mol氦气，此系统温度为 T 。
现将隔板移去，两种气体均匀混合后，气体系统的总熵变为？

计算：理想气体绝热自由膨胀过程的熵增。
(非准静态过程，不可逆)

利用



$$\because Q = 0, \quad W = 0, \quad \therefore \Delta E = 0, \quad \Delta T = 0$$



假设一可逆等温膨胀过程

$$\begin{aligned} \Delta S = S_2 - S_1 &= \int_1^2 \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{可逆}} = \int_1^2 \frac{dW}{T} \\ &= \int_1^2 \frac{\nu R T}{V} \cdot \frac{dV}{T} = \int_{V_1}^{V_2} \nu R \frac{dV}{V} = \nu R \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) > 0 \end{aligned}$$

例 12: ν mol 理想气体由初态 (T_1, V_1) 经某一过程到达终态 (T_2, V_2)

假定气体的摩尔定容热容 C_V 为一恒量。($T_1 < T_2$, $V_1 < V_2$)

求: 此过程的熵变。

解: 1) 解法一

$$\begin{array}{ccc}
 (T_1, V_1) & \xrightarrow{\text{等体升温}} & (T_2, V_1) & \Delta S_1 \\
 (T_2, V_1) & \xrightarrow{\text{等温膨胀}} & (T_2, V_2) & \Delta S_2
 \end{array}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

$$\Delta S_1 = \int \frac{dQ}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\nu C_V dT}{T} = \nu C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta S_2 = \int \frac{dQ}{T_2} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{\nu R T_2}{V} \frac{dV}{T_2} = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S = \nu C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

例 12: ν mol 理想气体由初态 (T_1, V_1) 经某一过程到达终态 (T_2, V_2)

假定气体的摩尔定容热容 C_V 为一恒量。($T_1 < T_2$, $V_1 < V_2$)

求: 此过程的熵变。

解: 2) 解法二

$$\begin{array}{lll}
 (T_1, V_1) & \xrightarrow{\text{等温膨胀}} & (T_1, V_2) \quad \Delta S_1 \\
 (T_1, V_2) & \xrightarrow{\text{等体升温}} & (T_2, V_2) \quad \Delta S_2
 \end{array}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

$$\Delta S_1 = \int \frac{dQ}{T_1} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{\nu R T_1}{V} \frac{dV}{T_1} = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S_2 = \int \frac{dQ}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\nu C_V dT}{T} = \nu C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta S = \nu C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

例 12: ν mol 理想气体由初态 (T_1, V_1) 经某一过程到达终态 (T_2, V_2)

假定气体的摩尔定容热容 C_V 为一恒量。($T_1 < T_2, V_1 < V_2$)

求: 此过程的熵变。

解: 3) 解法三

$$(T_1, V_1) \xrightarrow{\text{等压膨胀}} (T_a, V_2) \quad \Delta S_1$$

$$T_a = \frac{V_2}{V_1} T_1 \quad (T_a, V_2) \xrightarrow{\text{等体升温}} (T_2, V_2) \quad \Delta S_2$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

$$\Delta S_1 = \int \frac{dQ}{T} = \int_{T_1}^{T_a} \frac{\nu C_P dT}{T} = \nu C_P \ln \frac{T_a}{T_1} = \nu C_P \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S_2 = \int \frac{dQ}{T} = \int_{T_a}^{T_2} \frac{\nu C_V dT}{T} = \nu C_V \ln \frac{T_2}{T_a} = \nu C_V \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \cdot \frac{V_1}{V_2} \right)$$

$$\Delta S = \nu C_P \ln \frac{V_2}{V_1} + \nu C_V \ln \frac{T_2}{T_1} - \nu C_V \ln \frac{V_2}{V_1} = \nu C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

二、熵增加原理（热力学第二定律的熵表述）

1、熵增加原理：孤立系统的熵永不减少。

$$\Delta S = S_2 - S_1 \geq 0 \quad \text{或} \quad dS \geq 0$$

{ 孤立系统不可逆过程： $\Delta S > 0$
孤立系统可逆过程： $\Delta S = 0$

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

一切自发过程总是向着熵增加的方向进行。
或者说，在孤立系统发生的自然过程，总是沿着熵增加的方向进行。

二、熵增加原理（热力学第二定律的熵表述）

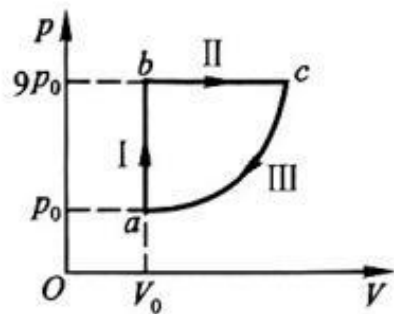
1、熵增加原理：孤立系统的熵永不减少。

$$\Delta S = S_2 - S_1 \geq 0 \quad \text{或} \quad dS \geq 0$$

2、熵增是能量退化的量度

自然界的一切过程中能量在不断地退化，即正在不断地变成不能用来做功的无用能，这是熵增的必然结果。——能量退化原理

- 10. 1 mol 单原子分子的理想气体，经历如图所示的可逆循环，连接 ac 两点的曲线Ⅲ的方程为 $p = p_0 V^2 / V_0^2$ ， a 点的温度为 T_0 。(1) 试以 T_0 、普适气体常量 R 表示 1、2、3 过程中气体吸收的热量。(2) 求此循环的效率。

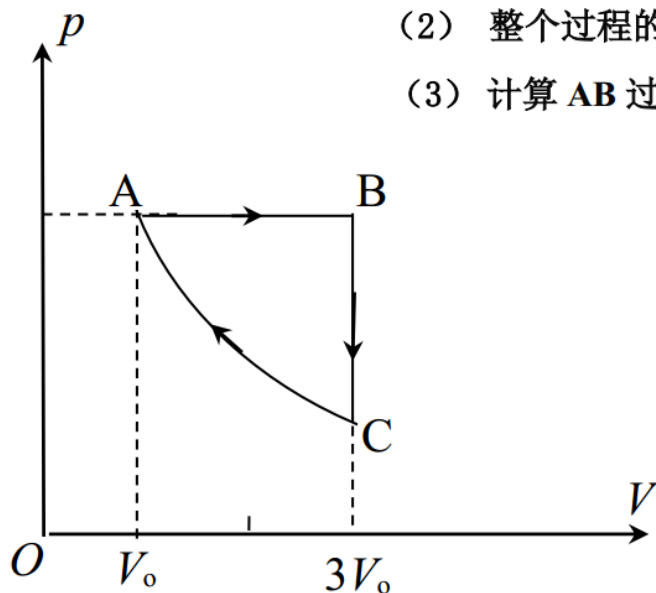


活页册：[26-热力学基础二] 10题

1 mol 单原子分子理想气体（分子视为刚性分子）进行的循环过程如图所示，其中 AB 为等压过程、BC 为等容过程、CA 为等温过程。已知气体在状态 A 的温度为 T_0 、体积为 V_0 ，状态 B 的体积为 $3V_0$ ，设普适气体常数（摩尔气体常数）为 R ，求：(1) AB、BC、CA 三个过程中系统与外界交换的热量；

(2) 整个过程的循环效率 η ；

(3) 计算 AB 过程中，系统熵的增量 $\Delta S = S_B - S_A = ?$



例： ν mol 理想气体经历如图所示的循环，已知定容摩尔热容： $C_V = 3R$

求： 1、AB过程摩尔热容； 2、循环效率。

