

吸/放热与熵



$$dS = \frac{dQ}{T} \Rightarrow dQ = T \cdot dS$$

$$Q = \int_1^2 T \cdot dS$$

两绝热过程
熵不变. 温度变化

* 卡诺机的效率

两等温过程熵变
温度不变

$$\eta \equiv \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} = \frac{T_1 \cdot \Delta S - T_2 \Delta S}{T_1 \cdot \Delta S} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$\Delta S = S_2 - S_1$; $\Delta S = S_4 - S_3$; 绝热过程 $S_2 = S_3$
 $S_4 = S_1$.

熵是强度量还是广延量？ $ds = \frac{dQ}{T}$

熵可以为负吗？

统计物理： $S = k \ln W$

↑
可能状态数

熵是度量混乱度的物理量？

熵是系统的态函数。

可逆绝热过程的熵不变。

不可逆过程 \rightarrow 熵增

对整个循环过程克劳修斯不等式

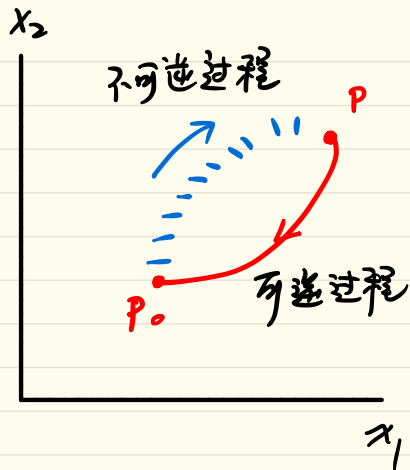
$$\oint_{I+R} \frac{dQ}{T} < 0$$

$$\rightarrow \int_{p_0}^P \frac{dQ_I}{T} + \int_P^{p_0} \frac{dQ_R}{T} < 0$$

$$\text{有 } \int_{p_0}^P \frac{dQ_R}{T} = - \int_P^{p_0} \frac{dQ_R}{T}$$

$$\int_{p_0}^P \frac{dQ_R}{T} > \int_{p_0}^P \frac{dQ_I}{T}$$

$$S - S_0 = \int_{p_0}^P \frac{dQ_R}{T} > \int_{p_0}^P \frac{dQ_I}{T}$$



p_0 到 P 的不可逆
过程熵增的
计算, 小于 P 和
 p_0 熵之差。

熵增加原理

$$\Delta S \geq \int_1^2 \frac{dQ}{T}$$

若绝热 $dQ=0$

即 $\Delta S \geq 0$

系统经过一个绝热过程, 熵不减小

~~可逆过程熵不变, 不可逆过程熵减小~~

反例: 等温压缩

此说法只对
绝热过程成立

反例:

高温物体向低温物体传热.

初、终态是非平衡态的不可逆过程。

考虑局域平衡近似

系统分成若干微观小块。

每一小块近似地处于平衡态。

共 Ω 个小块

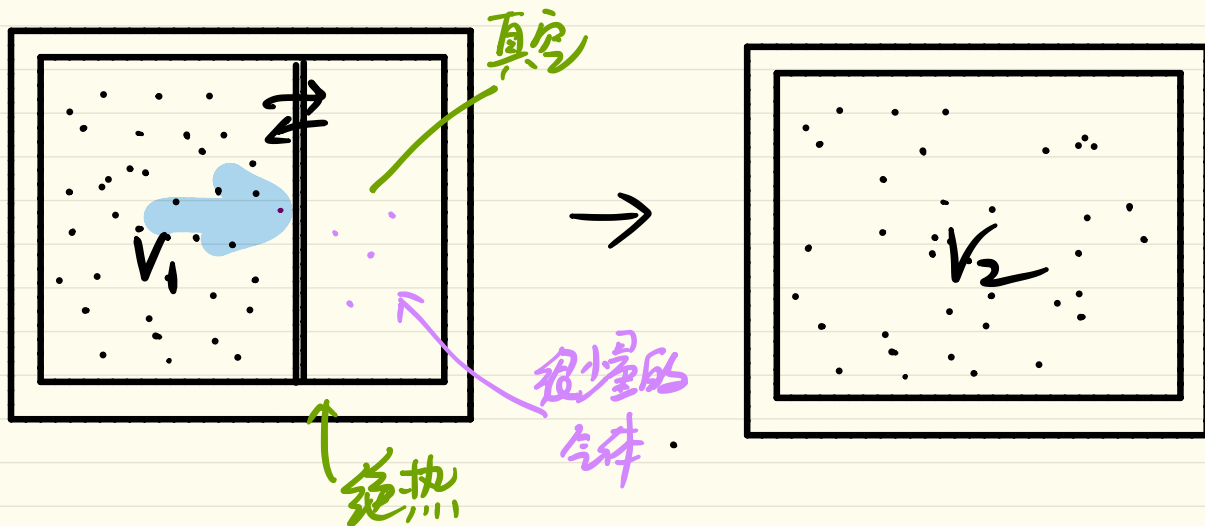
$$S = \sum_{\alpha=1}^{\Omega} S_{\alpha}$$

S_{α}

每一小块的熵 S_{α}

不可逆过程熵变例子

- 理想气体绝热真空自由膨胀

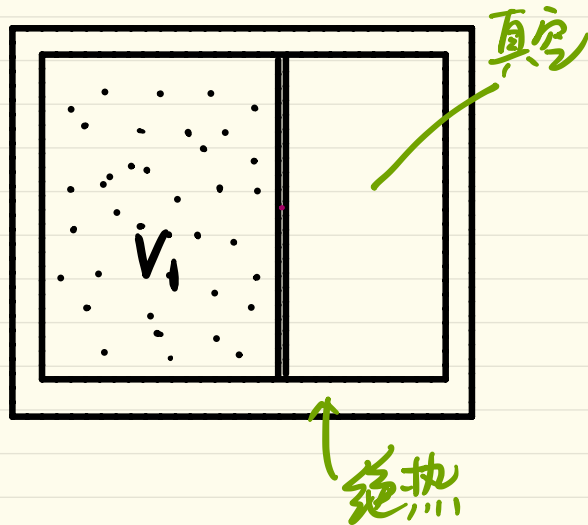


方式一: 隔板向右移动 (准静态过程). 到达容器右壁

(a) 隔板右侧有/无少量气体

(b) 隔板移动过程中摩擦生热

方式二: 迅速抽去隔板. 气体自由扩散. (不是准静态过程)

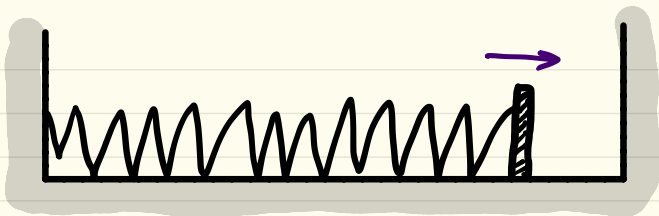


分析以上两种情况的

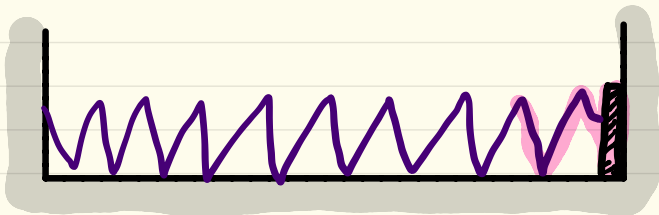
① 做功 (做功效果)

② 传热 (传热对象)

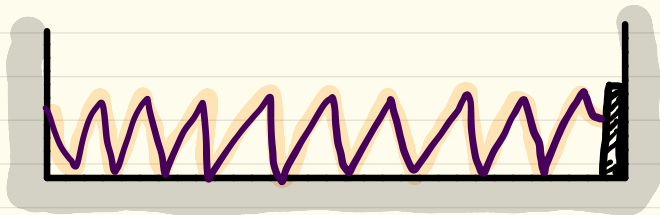
③ 内能改变



先固定，后释放



撞击，产生热



产生的热从右端
传播到整个弹簧