第一章 热力学的基本规律

(4)

单选题 1分

一个绝热容器被隔板分成两半，一半是真空，另一半是理想气体，若把隔板抽出，气体将进行自由膨胀，达到平衡后

A 熵增加，$\Delta S>0$

B 熵减小，$\Delta S<0$

C 熵不变，$\Delta S=0$

D 无法判断

热力学过程中“熵变化情况”的总结

哪些过程为
熵增过程？

（1）绝热不可逆过程；

（2）孤立系统的所有过程；

（3）所有自发过程；

（4）某些实际过程，
如系统体积保持不变，
不断的吸热过程。

哪些过程为
熵减过程？

（1）某些实际过程，
如系统体积保持不变，
不断的放热过程。

哪些过程为
等熵过程？

（1）绝热可逆过程。

十七、不可逆过程中熵变化的计算

三种计算方法：

（1）求出熵的函数形式，再做计算；

（2）查阅“熵值表”，计算熵变；

（3）设计一个连接初、末态的可逆过程，通过该可逆过程计算熵变；

例一： 如图所示，气体经绝热自由膨胀后，体积由 V_1 变成 V_2。将该气体做理想气体，试计算在该过程中，气体的熵变。

解： 对绝热自由膨胀，

$$\bar{d}Q = 0 \qquad \bar{d}W = 0 \Rightarrow dU = 0$$

由 $$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\bar{d}Q}{T}$$ 得 $$\cancel{S_2 - S_1} = 0$$

因为：由 V_1 向 V_2 的自由膨胀过程，

为非静态过程，

故为不可逆过程。

所以，上述计算错误。 $S_2 - S_1 \neq \int_1^2 \frac{\text{đ}Q}{T}$ NR

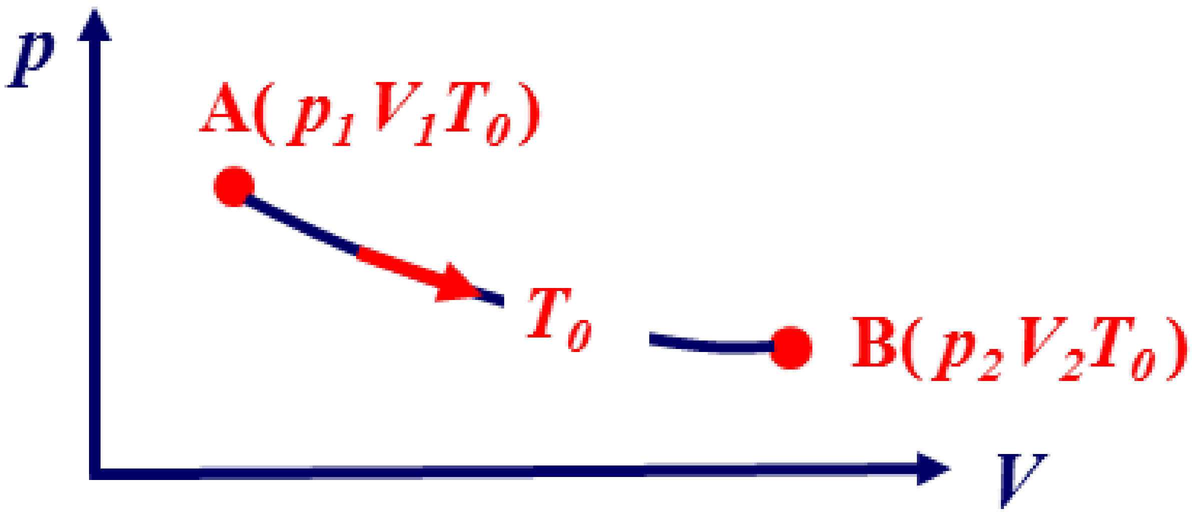
请思考：应如何计算该过程的“熵的变化”？

对理想气体的绝热自由膨胀过程，

由于 $\text{đ}Q = 0 \quad \text{đ}W = 0 \Rightarrow dU = 0$

故为等温膨胀过程。

∴ 理想气体经绝热自由膨胀很长时间之后，始、末状态的参量如下图所示：



所以，可用一个**等温可逆膨胀**过程，连接二个状态，计算上述自由膨胀过程中的熵变

在等温膨胀过程中，$đQ_R = -đW = pdV$，$dU = 0$

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{đQ_R}{T}$$

$$= \int_1^2 \frac{pdV}{T} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nR}{V} dV$$

$$= nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad > 0$$

经绝热不可逆过程，系统的熵增加！！

例二：热量Q从高温热源T_1传到低温热源T_2，求二个热源的总熵变。

解： 已知，热量从高温源传到低温源，是一个不可逆过程

$$\Delta S_1 = \int_i^f dS_1 = \int_i^f \frac{đQ_1}{T}$$

$$= \frac{1}{T_1}\int_i^f đQ_1$$

$$= -\frac{Q}{T_1}$$

该过程中，低温源 T_2 的熵变化为：

$$\Delta S_2 = \int_i^f dS_2 = \int_i^f \frac{đQ_{2R}}{T}$$

$$= \frac{1}{T_2}\int_i^f đQ_{2R} = \frac{Q}{T_2}$$

∴ 二个热源的总熵变为：

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

$$= Q\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

例 三：将质量相同而温度分别为 T_1 和 T_2 的两杯水在等压下绝热混合，求两杯水的总熵变。（计算中两杯水的定压热容量 C_p 可取为常数）

解：设：$T_1>T_2$，两杯水混合后的共同温度为 T_f，

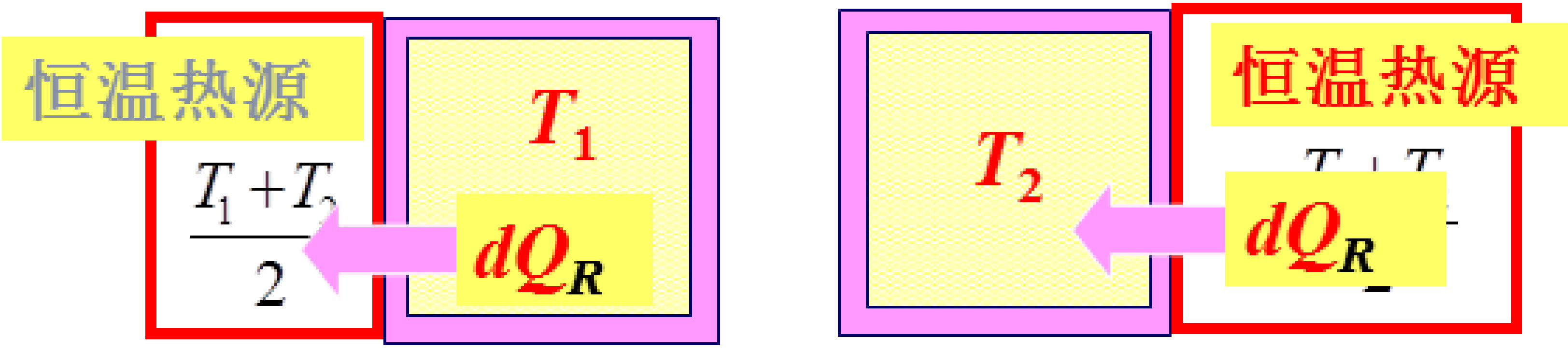
由两杯水混合过程中的吸、放热情况，可得：

$$T_f = \frac{T_1 + T_2}{2}$$

两杯水的混合过程是不可逆过程，

两杯水的升温、降温过程

可分别等效为以下过程：



水杯 杯壁 的导热系数 → 0，

故传热过程为 **准静态过程**

同时为"无摩擦等压吸、放热过程"

所以，两个过程都是"可逆过程"

两个过程中，无穷小温度变化 dT 的吸、放热为：

$$đQ_R = C_p dT$$

∴ 熵的微小变化为： $$dS = \frac{đQ_R}{T} = \frac{C_p dT}{T}$$

则两杯水混合过程结束后，各自的熵变化为：

$$\Delta S_1 = \int_{i1}^{f1} dS_1 = \int_{T_{i1}}^{T_{f1}} \frac{đQ_{1R}}{T}$$

$$= \int_{T_1}^{\frac{T_1+T_2}{2}} \frac{C_p dT}{T} = C_p \ln \frac{T_1 + T_2}{2T_1}$$

$$\Delta S_2 = \int_{i2}^{f2} dS_2 = \int_{T_{i2}}^{T_{f2}} \frac{đQ_{2R}}{T}$$

$$= \int_{T_2}^{\frac{T_1+T_2}{2}} \frac{C_p dT}{T} = C_p \ln \frac{T_1+T_2}{2T_2}$$

$\therefore$ **两杯水的总熵变为：**

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

$$= C_p \ln \frac{(T_1+T_2)^2}{4T_1T_2}$$

例 有一热机工作于初温为T_1、T_2两个热均匀物体之间，假设两物体相同，具有恒定热容C，求热机给出的最大功？

例 有一热机工作于温度为T_1=900K、T_2=300K两个热源之间，假设（1）有900J的热量由T_1传到T_2，则系统熵的变化？（2）若为可逆热机，从高温热源吸收900J的热量，问热机对外的做的功？系统熵的变化？

十八、自由能和吉布斯函数

1、等温准静态过程中的熵变化

系统经等温准静态过程由　A→B，熵的变化为：

$$S_B - S_A \geq \int_A^B \frac{đQ}{T} = \frac{Q}{T} = \frac{U_B - U_A - W}{T}$$

整理上式，可得：

$$TS_B - TS_A - (U_B - U_A) \geq -W$$

$$(U_A - TS_A) - (U_B - TS_B) \geq -W$$

令：$F = U - TS$（自由能），则有：

$F_A - F_B \geq -W$ (最大功定理)

等温过程中，系统自由能的减少，不会小于系统对外界的功($-W$)。

即：等温过程中，系统自由能的减少，是系统对外界的最大功。

可逆的等温过程中，系统自由能的减少，等于系统对外界的功($-W$)。

$$-dF \geq -dW$$

简单系统等温等容过程：$\Delta F \leq 0$

简单系统等温等容过程中，系统的自由能永不增加。

2、等温等压准静态过程中的熵变化，吉布斯函数，吉布斯判据

对等温准静态过程，有： $S_B - S_A \geq \frac{U_B - U_A - W}{T}$

对准静态等压膨胀过程，外界的体积膨胀功为：

$$W_{expand} = -p(V_B - V_A)$$

设：等温等压准静态膨胀过程中，除体积膨胀功之外的其它功为W_1，则有以下关系：

$$S_B - S_A \geq \frac{U_B - U_A + p(V_B - V_A) - W_1}{T}$$

整理上式，并令 $G = U - TS + pV$
$= F + pV$ (吉布斯函数)

则有： $G_A - G_B \geq -W_1$

若等温等压过程中，只有体积变化功，即 $W_1 = 0$

则有： $G_B - G_A \leq 0$ （吉布斯判据）

经等温等压过程后，系统的吉布斯函数永不增加。

即：在等温等压条件下，系统的不可逆过程总向着吉布斯函数减小的方向进行。

[阶段总结]

卡诺定理：$1-\dfrac{Q_2}{Q_1}\le 1-\dfrac{T_2}{T_1}$

（对可逆过程，热量比等于温度比；对不可逆过程，热量比大于温度比）

热二定律之文字表述：
“开尔文表述”
“克劳修斯表述”

克劳修斯等式与不等式：

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

$$\sum_{i=1}^{n}\frac{Q_i}{T_i}\le 0$$

（热量在上，温度在下，之和小于等于零）

用于“可逆循环”：

$$\oint\frac{đQ_R}{T}=0$$

熵：$dS=\dfrac{đQ_R}{T}$，$S_B-S_A=\int_A^B\dfrac{đQ_R}{T}$

综合“可逆过程”与“不可逆过程”

热二定律之数学表述：

$$S_B-S_A\ge\int_A^B\frac{đQ_{R/NR}}{T}$$

$$dS\ge\frac{đQ_{R/NR}}{T}$$

$$dU\le TdS+đW$$

可逆绝热过程：$dS_R=0$ 为等熵过程；

不可逆绝热过程：$dS_{NR}>0$ 为熵增过程；

，对孤立系统，其熵永不减少

（熵增加原理）

可逆过程/不可逆过程

卡诺循环/卡诺热机/热机效率

卡　诺　定　理

热二定律的二种文字表述

克劳修斯“等式与不等式”

引进“熵”

热二定律的“数学表述”

可逆绝热，等熵过程。

不可逆绝热，熵增过程。

对孤立系统，熵永不减少。（熵增加原理）