

# “熵与克劳修斯不等式”的教学设计与思考

胡光辉, 潘湛昌, 魏志钢  
(广东工业大学 轻工化工学院, 广东 广州 510006)

[摘要] 因《物理化学》中“熵与克劳修斯不等式”是学习的重点和难点, 在多次教学实践的基础上, 设计了多个热源与系统进行热交换的可逆与不可逆过程, 从而探讨了可逆与不可逆热温商、克劳修斯不等式、循环过程熵变以及绝热过程熵变等公式。期望对《物理化学》相关知识的教与学能起到一定的帮助。

[关键词] 可逆过程; 热交换; 热温商; 克劳修斯不等式  
[中图分类号] G4 [文献标识码] B

[文章编号] 1007-1865(2012)14-0166-01

## Teaching Design and Thinking about Entropy and Clausius Inequality

Hu Guanghui, Pan Zhanchang, Wei Zhigang  
(School of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

**Abstract:** Entropy and Clausius inequality is the emphasis and difficulty in learning Physical chemistry. Based on the teaching practice, the author designed the reversible and irreversible process between the more heat source and Research system, and discussed the reversible and irreversible heat temperature quotient, Clausius inequality, cycle entropy change and adiabatic process entropy change. It was expected that the aboved discussion could help the process of teaching and learning.

**Keywords:** reversible process; heat exchange; heat temperature quotient; clausius inequality

在大学化学的教学中,《物理化学》是教与学都较难的科目之一,究其原因在于《物理化学》存在大量的概念、公式及其推导。面对知识比较抽象的学科,教师不仅需要熟练掌握书本知识,而且要做到能深入浅出,即要求教师能把书本知识以一种学生易接受的方式表达出来。因此教师在备课过程中,对书本知识进行教学设计是必要的。

“熵与克劳修斯不等式”是热力学第二定律中出现的重要概念和数学表达式,在多次教学过程中,发现可逆与不可逆的熵变问题是学生最无法理解,也是疑问较多的知识点。总结几次教学实践的经验,笔者在天津大学《物理化学》教材基础上,设计了该节知识的讲解,希望对学生的学习有所帮助。

### 1 可逆与不可逆过程的热温商

假定有一体系周围有多个热源,每个热源轮流对系统作用,且各热源温度是单调递增或递减的,如图1所示。若热源的个数无穷多,则温度变化是连续的,则可认为系统与热源的热交换是可逆的;若热源个数有限,则系统与热源的热交换是不可逆的。



图1 系统与热源  
Fig.1 System and heat source

对于状态A变化到状态B的过程,可以这样设计,令系统与 $T_1$ 热源接触,则系统的环境温度由 $T_A$ 立刻变为 $T_1$ ,与 $T_1$ 热源达到热平衡时,向热源吸热 $\delta Q_1$ ;接着更换 $T_2$ 热源,系统的环境温度由 $T_1$ 立刻变为 $T_2$ ,与 $T_2$ 热源达到热平衡时,向热源吸热 $\delta Q_2, \dots$ 。如此经过与多个热源接触,系统由状态A变化到状态B,如图2所示。

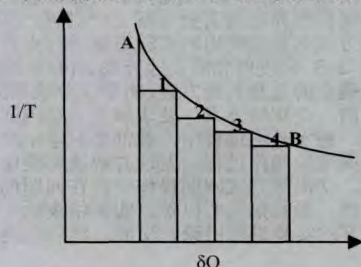


图2 环境温度变化导致的可逆与不可逆吸热过程  
Fig.2 Reversible and irreversible endothermic process

在图2中,若A变化到B的过程不是可逆过程,则热温商 $\frac{(\delta Q_r)}{T}$ 之和,等于各部分矩形面积之和;若过程是可逆的,则热温商:

$\frac{(\delta Q_r)}{T}$ 之和,等于A到B的曲线之下围成的面积。由熵的定义:

$$ds = \frac{\delta Q_r}{T}$$

可知,A到B的可逆过程熵变:

$$\Delta S_r = \int_A^B \frac{\delta Q_r}{T}$$

从图2可知,可逆过程的热温商之和大于不可逆过程的热温商之和,

$$\Delta S_r = \int_A^B \frac{\delta Q_r}{T} > \int_A^B \frac{\delta Q_{ir}}{T} \quad (1)$$

上式即为克劳修斯不等式。

### 2 循环过程的熵变

若从A可逆变化到B,之后又由B可逆变化到A,则完成了一个循环,此时总熵变

$$\Delta S = \int_A^B \frac{\delta Q_r}{T} + \int_B^A \frac{\delta Q_r}{T} = 0 \quad (2)$$

若从A不可逆变化到B,之后由B可逆变化到A,亦完成了一个循环,此循环是不可逆过程,但总熵变仍然为零,因为熵是状态函数。不过总熵变不等于不可逆循环的热温商之和,而是大于不可逆循环的热温商之和,即:

$$\Delta S = \int_A^B \frac{\delta Q_r}{T} + \int_B^A \frac{\delta Q_r}{T} > \int_A^B \frac{\delta Q_{ir}}{T} + \int_B^A \frac{\delta Q_r}{T} \quad (3)$$

由(2)和(3)可得,

$$\int_A^B \frac{\delta Q_{ir}}{T} + \int_B^A \frac{\delta Q_r}{T} < 0 \quad (4)$$

上述推导表明,循环过程可逆热温商之和为零,而不可逆热温商之和小于零。

### 3 绝热过程的熵变

当A变化到B的过程绝热时,即系统与外界没有热量交换。若A变化到B的过程绝热可逆,则

$$\Delta S_r = \int_A^B \frac{\delta Q_r}{T} = 0 \quad (5)$$

若A变化到B的过程绝热不可逆,根据公式①可知,不可逆

(下转第142页)

堵塞向多元堵塞变化,采用单一的酸化解堵技术已不能将各种堵塞类型堵塞完全解除。

### 2.1 注水并多元复合酸化解堵技术

注水并多元复合酸化解堵技术的组成是由油田注水井欠注原因及注水井堵塞类型和堵塞程度决定的。该技术体系主要包括:胶束酸酸化、氧化解堵技术、低伤害缓速深部酸酸化、防膨缩膨增注、水力冲压酸化等酸化解堵技术。

#### 2.1.1 胶束酸酸化

胶束酸酸化是依据表面活性剂具有两亲结构形成胶束的机理,将一定浓度的胶束溶剂加入酸液配成胶束酸。胶束酸具有胶束和酸的叠加效应,使其即可溶解碳酸盐岩、泥岩等无机堵塞,又可清除重质烃、蜡质、沥青质等有机堵塞。

#### 2.1.2 LY解堵技术

各类高分子聚合物、细菌及硫化亚铁等对油层造成的堵塞,常规酸液无法解除。LY解堵技术利用氧化解堵原理,采用LY-1解堵剂与酸液结合进行解堵,可彻底有效的解除各类高分子聚合物、细菌及硫化亚铁等常规酸液无法解除的堵塞。

#### 2.1.3 低伤害缓速深部酸解堵技术

低伤害缓速深部酸解堵技术主要解决酸岩反应缓和酸岩反应产物的二次伤害问题。即要满足:反应速度慢,穿透距离远,低伤害,对地层骨架破坏小,与储层流体配伍性能好等要求。

#### 2.1.4 防膨缩膨增注技术

防膨缩膨增注技术将膨胀性粘土矿物的防膨、缩膨合二为一,可使粘土悬浮物的粒径变小,已达到预防和解除堵塞,降压

增注的目的。

### 2.1.5 水力冲压酸化技术

水力冲压酸化是针对物性较差储层研发的一种物理化学复合解堵技术。它先利用水力增压器对目的油层进行处理,通过水力冲击和脉冲震荡作用,使油层近井地带瞬时形成许多放射状的微细裂缝,并使油层中的堵塞质松动排出;接着将酸液挤入油层,对产生的微细裂缝进行表面刻蚀,使微细裂缝不能完全闭合,从而达到即彻底解除油层堵塞,又大幅度提高油层近井地带的流能力的目的。

## 3 典型井分析

### 3.1 QK4水井酸化增注

QK4井为十屋油田秦家屯SN78区块的一口水井。2004年7月,转注后,注水压力逐渐增高,措施前,注水压力19MPa下注不进、停注。分析认为,该井以注水过程中的水质污染造成的深部堵塞为主,再加上钻井、压裂等作业施工过程中对油层造成的污染堵塞,致使注水压力不断升高,导致目前注不进水。决定对该井注水层段:农IX4、农X,1353.0-1394.8m、19.0m/4层,实施全井段笼统酸化解堵措施,达到解除地层堵塞,提高地层吸水能力,降压增注的目的。

根据地质方案及工程设计要求,对QK4井实施了注水井酸化增注施工,共挤入各类酸化解堵剂24m<sup>3</sup>,施工挤注最高压力21.5MPa,最低压力15MPa,结束压力16MPa,压降6.5MPa,压降变化明显,施工顺利。

表2 QK4水井酸化增注施工泵注情况表

Tab.2 Acidification Note Construction infusion of QK4 well

序号	时间	泵注类型	解堵剂类型	用量/m <sup>3</sup>	施工排量/(m <sup>3</sup> ·min <sup>-1</sup> )	施工压力/MPa	备注
1	15: 10					清水试压 25MPa 合格	
2	15: 16-15: 47	正挤	低伤害缓速深部酸	8.0	0.4	21.5-16.5	15: 20-15: 30 整改地面管线
3	15: 56-16: 04	正挤	LY-1 解堵剂	3.0	0.4	16-15	
4	16: 24-16: 34	正挤	低伤害缓速深部酸	5.0	0.5	15-16	
5	16: 36-16: 42	正挤	LY-1 解堵剂	3.0	0.5	16	
6	16: 45-16: 55	正挤	低伤害缓速深部酸	5.0	0.5	16	
7	17: 05-17: 45	正挤	顶替液	20.0	0.5	16	

注:施工结束后,交作业队、采油厂,整改井口、连流程注水

酸化措施前,该井在油压19MPa下注不进、停注;酸化措

施后,油压0MPa下,日注水40m<sup>3</sup>/d;目前,油压6.8MPa,注水15m<sup>3</sup>/d(配注15m<sup>3</sup>/d),累计增注2070m<sup>3</sup>,措施继续有效。

表3 QK4水井酸化增注措施前后对比

Tab.3 The comparison acidification measures of QK4 well

井号	层位	厚度	措施前		措施后		目前		日增注/m <sup>3</sup>	累增注/m <sup>3</sup>	备注
			油压/MPa	注水量	油压/MPa	注水量	油压	注水量			
QK4井	1353.0-1394.8	19/4	19.0	0	0.0	40	6.8	15	40	2070	继续

## 4 结论及建议

(1)通过对注水井欠注原因分析,找出了储层物性差,注入水水质、储层敏感性矿物、各类作业措施等对地层的堵塞是造成注水井压力升高、注水量下降的主要因素。

(2)针对各类堵塞的形成机理和污染程度,以及欠注井的井况条件,优选了注水井多元复合酸化解堵配方体系和适宜的酸化施工工艺,实现了“解堵液体体系的多元化”和“施工工艺的多元化”的有机结合。

(3)通过各类欠注井酸化降压增注措施的现场实施,对中渗、中低渗储层的欠注井治理取得了较好的效果。

## 参考文献

- [1]李慧政.秦家屯油气田储集层评价[J].天然气工业,2000(20):82-84.
  - [2]李永刚.秦家屯油田储层的敏感性评价[J].吉林大学学报,2004(34):51-54.
  - [3]王建波.秦家屯油田储量评价研究[J].吉林大学硕士学位论文,2007:1-65.
  - [4]胡雅君.秦家屯油气田开发初期动态分析[J].天然气工业,2000(20):78-81.
- (本文文献格式:段磊,孙秀菲,马鹤,等.秦家屯油田注水井欠注原因分析及应对措施[J].广东化工,2012,39(14):141-142)

(上接第166页)

过程的熵变也是可逆过程的热温商之和,所以:

$$\Delta S_p > \int_r^p \frac{\delta Q_r}{T} = 0 \quad (6)$$

把(5)和(6)合并,可得到

$$\Delta S \begin{cases} = 0 & (\text{可逆}) \\ > 0 & (\text{不可逆}) \end{cases} \quad (7)$$

公式(7)引起的争议最大,既然始态A和末态B已经确定,那么无论可逆与否熵变都是相等的,为何绝热可逆时熵变为零,而绝热不可逆时熵变大于零呢?这其实是把可逆与不可逆过程的熵变区分开了的结果,实际情况是公式(7)左边 $\Delta S_p = \Delta S_r$ ,而右边分别表示可逆过程的热温商与不可逆过程的热温商。可逆过程

热温商之和为零,而不可逆过程热温商之和小于零。正因为有公式(7)的结论,才能令熵变可以判断变化过程的可逆与不可逆。

## 参考文献

- [1]天津大学物理化学教研室.物理化学(第5版)[M].北京:高等教育出版社,2009:104-108.
- [2]朱自强,吴有庭.化工热力学(第3版)[M].北京:化学工业出版社,2010:122-123.

(本文文献格式:胡光辉,潘湛昌,魏志钢.“熵与克劳修斯不等式”的教学设计与思考[J].广东化工,2012,39(14):166)