

# 大学物理（一）

任课老师：蔡林  
cailin@hust.edu.cn

# 第10章 热力学基础

## ● 热力学第二定律

(一切与热现象有关的自然宏观过程都具有**方向性**)

## ● 克劳修斯表述 和 开尔文表述

(热传导)

(功热转换)

## ● 微观解释:

**一切自然宏观过程总是沿着使系统的无序性增大的方向进行。**

## ● 该定律是统计规律, 只适用于包含大量分子的系统。

## ● “熵” 的定义(对可逆过程) $S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T}$

对无限小的可逆过程:  $dS = \frac{dQ}{T}$



★ **熵增加原理**：在**孤立**（或绝热）系统中，可逆过程中系统的熵变为零，不可逆过程中系统的熵值增加。

即：**孤立系统的熵永不减少。**  $\Delta S \geq 0$   
(热力学第二定律的数学表达式)

● 熵差的计算

基本微分式： 
$$\begin{cases} dS = \frac{\delta Q}{T} \\ \delta Q = dE + \delta A \end{cases}$$

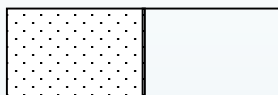
(1) 对可逆过程： 
$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{\delta Q}{T}$$

(2) 对不可逆过程：

设计一个可逆过程连接初、末态，沿此可逆过程积分计算熵增。

**例：**计算  $\nu$  mol 理想气体绝热自由膨胀的熵变。

(设  $V \rightarrow 2V$ )



$$PV = \nu RT$$

**解：** 对该过程有  $Q=0$   $A=0$   $\Delta E = 0 \rightarrow T_1 = T_2$

可设计一个可逆等温膨胀过程连接初末态，

此等温过程的熵变：

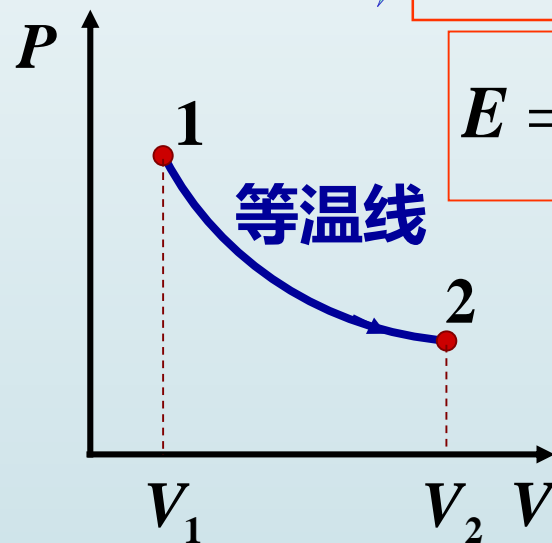


$$Q = \Delta E + A$$

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T} = \int \frac{P dV}{T}$$

$$= \int \frac{\nu RT dV}{TV} = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} = \nu R \ln 2 > 0$$



$$E = \frac{i}{2} \nu RT$$

**理想气体绝热自由膨胀过程的熵增加。**



$$\delta Q = dE + \delta A$$



**例：**  $\nu$  mol的理想气体从  $(T_1, V_1)$  到  $(T_2, V_2)$  经过：

(1)可逆定容加热到  $(T_2, V_1)$ ,

然后经可逆等温到  $(T_2, V_2)$ ;

(2)可逆等温膨胀到  $(T_1, V_2)$ ,

然后经可逆定容到  $(T_2, V_2)$ 。

求熵增量  $\Delta S$ 。



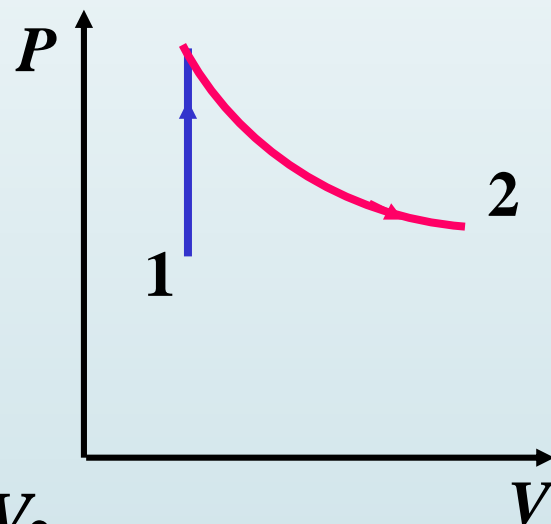
$$PV = \nu RT$$

**解：** (1) 等容  $\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{T} = \int \frac{\nu C_V dT}{T}$

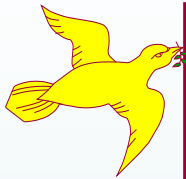
$$= \nu C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

等温  $\Delta S_2 = \int \frac{dQ}{T} = \int \frac{PdV}{T}$

$$= \int_{V_1}^{V_2} \frac{\nu R dV}{V} = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}$$



$$\Delta S^{(1)} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \nu C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}$$



$$\Delta S^{(1)} = \nu C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

(2) 等温

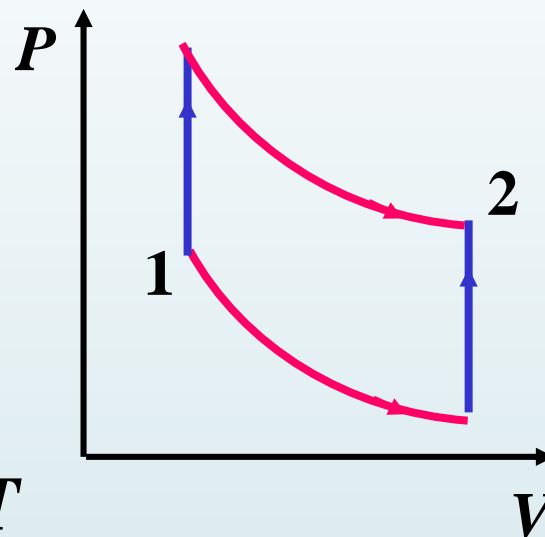
$$\begin{aligned} \Delta S_1 &= \int \frac{\mathrm{d}Q}{T} = \int \frac{P \mathrm{d}V}{T} \\ &= \int_{V_1}^{V_2} \frac{\nu R \mathrm{d}V}{V} = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} \end{aligned}$$

等容  $\Delta S_2 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\mathrm{d}Q}{T} = \int \frac{\nu C_V \mathrm{d}T}{T}$

$$= \nu C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta S^{(2)} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \nu C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S^{(1)} = \Delta S^{(2)}$$



**例:** 1kg的水在温度为0°C,压强为1atm下凝结为冰。  
试求其熵变(水的凝固热 $\lambda=3.333 \times 10^5 \text{J/kg}$ )。

**解:** 此过程是一个等温等压过程,而且水和冰在此条件下可平衡共存,因此是一个可逆过程。

$$\therefore \Delta S = \int \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int dQ = \frac{Q}{T}$$

实际上系统放热,故

$$Q = -m\lambda = -1 \times 3.333 \times 10^5 = -3.333 \times 10^5 \text{J}$$

$$\therefore \Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{-3.333 \times 10^5}{273} = -1220 \text{J/K}$$

**注意:** 该系统与环境有热交换,不是一个孤立系统,系统的熵减少不违反熵增加原理。

对于这个可逆过程,系统与环境构成一个熵不变的孤立系统。

**例:** 将1kg 20°C的水放到100°C的炉上加热后达100°C, 水的比热 $C=4.18\times 10^3\text{J/kg}\cdot\text{K}$ 。求水和炉子的熵变。

**解:** 设水依次与一系列温度逐渐升高彼此相差无限小 $dT$ 的热源接触, 从而逐个吸热 $dQ$ 达到热平衡, 进行可逆加热过程, 最后达100°C。

$$\Delta S_{\text{水}} = \int \frac{dQ}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{mC dT}{T} = mC \ln \frac{T_2}{T_1} = 1.01 \times 10^3 \text{ J/K}$$

加热中炉温视可为不变, 设炉子经历一个可逆等温放热过程:

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{炉}} &= \int \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int_1^2 dQ = \frac{1}{T} Q_{\text{放}} = -\frac{1}{T} Cm(T_2 - T_1) \\ &= -9.01 \times 10^2 \text{ J/K} \end{aligned}$$

$$\text{系统总熵变: } \Delta S = \Delta S_{\text{水}} + \Delta S_{\text{冰}} = 1.09 \times 10^2 \text{ J/K} > 0$$



**例：**500°C的钢片放入绝热油槽中冷却。油的初温为20 °C, 钢片的质量为 $m_1=1.302 \times 10^{-1}\text{kg}$ , 比热容为 $c=4.61 \times 10^2\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ , 油的热容量为 $C=2000\text{J/K}$ 。求钢片与油组成的系统的熵变。

**解：**设达到热平衡时的温度为 $T$

钢片放出的热量等于油吸收的热量，所以

$$m_1 c (T_1 - T) = C (T - T_2) \rightarrow T = 307 \text{ K}$$

理由？

$$\Delta S_{\text{钢}} = \int \frac{\mathrm{d}Q}{T} = \int_{T_1}^T \frac{m_1 c \mathrm{d}T}{T} = m_1 c \ln \frac{T}{T_1} = -55.4 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_{\text{油}} = \int \frac{\mathrm{d}Q}{T} = \int_{T_2}^T \frac{C \mathrm{d}T}{T} = C \ln \frac{T}{T_2} = 2000 \times \ln \frac{307}{293} = 93.0 \text{ J/K}$$

系统总熵变为：

$$\Delta S = -55.4 + 93.0 = 37.6 \text{ (J/K)}$$

## 问题:

若油槽很大，油量很多，结果又如何？

此时，可将油槽和油视为一个很大的恒温热源，钢片的放入对油温的改变可忽略。


热平衡时的温度 $T$ 就是油的温度，即

$$T = T_{\text{油}} = 20^{\circ}\text{C} = 293\text{K}$$

对钢片： $\Delta S_1 = m_1 c \ln \frac{T}{T_1} = -58.2\text{J/K}$

对油： $\Delta S_2 = \frac{Q_2}{T_2} = \frac{-m_1 c (T - T_1)}{T_2} = 98.3\text{J/K}$

系统总熵变为：


$$\Delta S = 3.76 \times 10 (\text{J/K})$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -58.2 + 98.3 = 4.01 \times 10 (\text{J/K})$$

结果不同

**例：**试用熵增原理证明单热源热机不可能存在。

**证：**反证法。

设存在单热源热机，取热源和热机的工作物质为研究对象--**绝热系统**。

设整个绝热系统熵变为  $\Delta S$

热源熵变为  $\Delta S_1$

工作物质熵变为  $\Delta S_2$

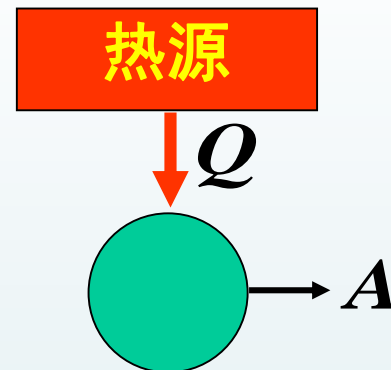
$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 \geq 0$$

工作物质初末态相同，熵不变  $\Delta S_2 = 0$ ；

热源放出热量 ( $dQ$ 为负)

$$\Delta S = \Delta S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} < 0$$

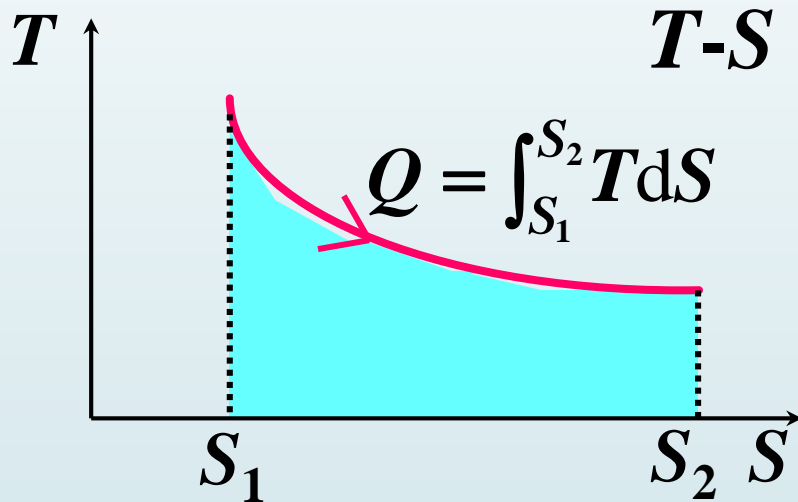
与熵增加原理矛盾，因而假设的单热源热机是不可能存在的。



## 八、温熵图( $T$ - $S$ 图)

$dA = PdV$ ,  $P$ - $V$  图上曲线下面积为做的功;  
熵是状态量, 又  $dQ = TdS$ ,

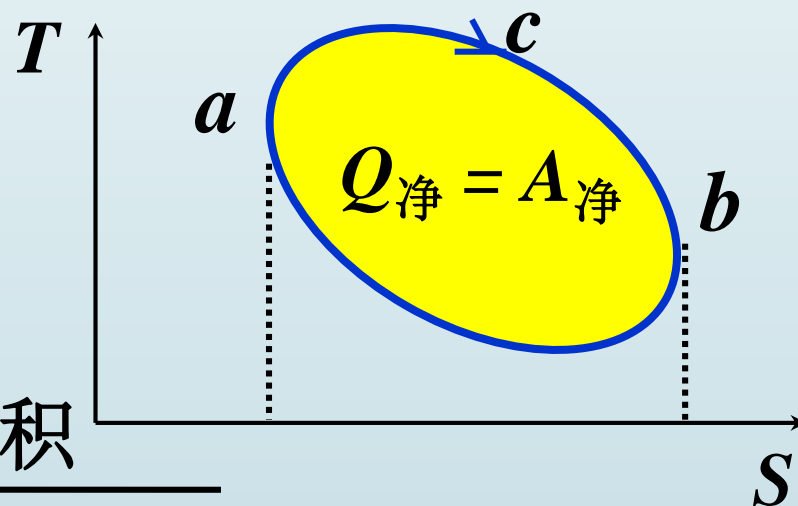
$T$ - $S$  图上曲线下面积为吸的热。



对热机循环:  $A_{\text{净}} = Q_1 - |Q_2|$

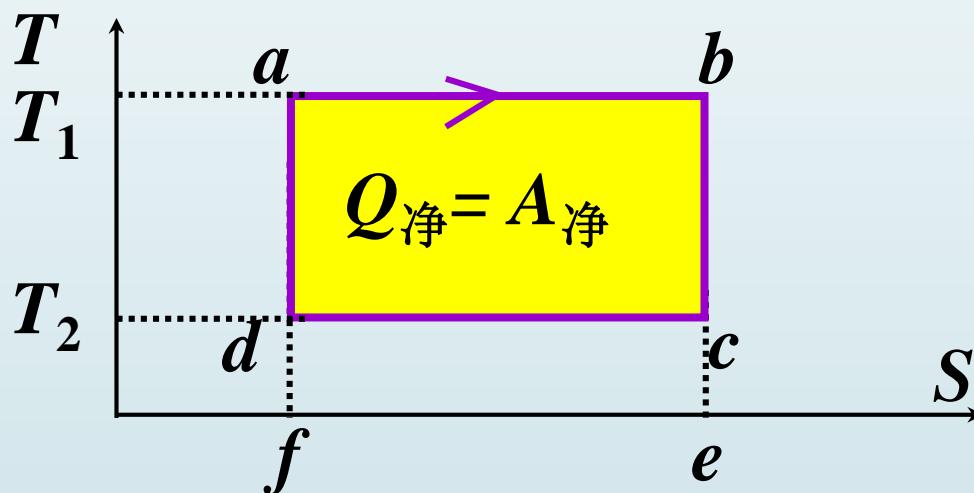
热机效率:  $\eta = \frac{A_{\text{净}}}{Q_1}$

$$= \frac{\text{闭合曲线内的面积}}{\text{曲线 } acb \text{ 下的面积}}$$



可逆卡诺循环热机：

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} = \frac{\text{矩形}abcd\text{的面积}}{\text{矩形}abef\text{的面积}}$$



$$\text{矩形}abef\text{ 的面积} = \int T \cdot dS = Q_1$$

$$\text{矩形}cdfe\text{ 的面积} = |Q_2|$$

思考题:

- 1)  $P$ - $V$ 图上两条绝热线能否相交?
- 2)  $P$ - $V$ 图上一条等温线能否与一条绝热线有两个交点?
- 3) 一条等温线和两条绝热线能否构成一个循环?

$$Q = \Delta E + A$$

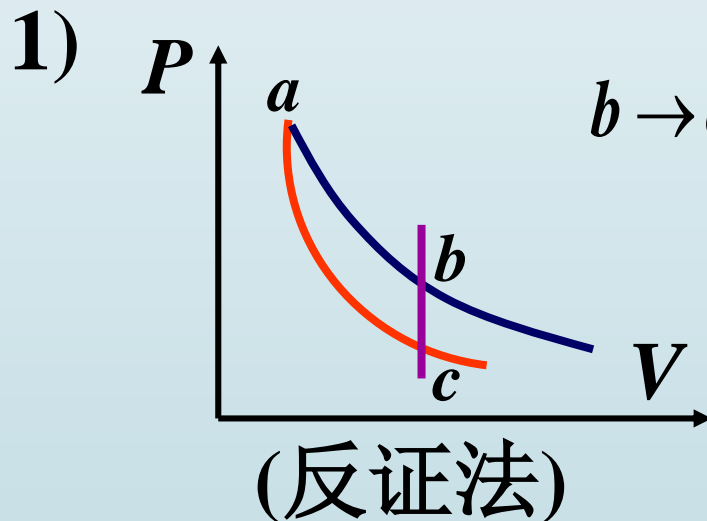
$$\Delta E = \frac{i}{2} \nu R \Delta T$$

$$\mathrm{d}Q = \mathrm{d}E + \mathrm{d}A$$

$$\mathrm{d}E = \frac{i}{2} \nu R \mathrm{d}T$$

解: 可从熵的角度考虑。

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



$$\begin{aligned} b \rightarrow c: S_c - S_b &= \int_b^c \frac{\mathrm{d}Q}{T} = \int_b^c \frac{\mathrm{d}E}{T} = \frac{i}{2} \nu R \int_b^c \frac{\mathrm{d}T}{T} \\ &= \frac{i}{2} \nu R \ln \frac{T_c}{T_b} \end{aligned}$$

$$b \rightarrow a \rightarrow c: S_c - S_b = \int_b^c \frac{\mathrm{d}Q}{T} = 0 \quad \text{矛盾}$$

思考题:

- 1)  $P$ - $V$ 图上两条绝热线能否相交?
- 2)  $P$ - $V$ 图上一条等温线能否与一条绝热线有两个交点?
- 3) 一条等温线和两条绝热线能否构成一个循环?

$$Q = \Delta E + A$$

$$\Delta E = \frac{i}{2} \nu R \Delta T$$

$$\mathrm{d}Q = \mathrm{d}E + \mathrm{d}A$$

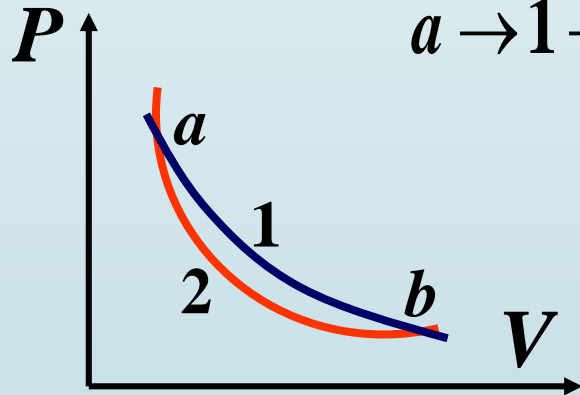
$$\mathrm{d}E = \frac{i}{2} \nu R \mathrm{d}T$$

$$PV = \nu RT$$

解: 可从熵的角度考虑。

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

2)



$$\begin{aligned} a \rightarrow 1 \rightarrow b: S_b - S_a &= \int_a^b \frac{\mathrm{d}Q}{T} = \int_a^b \frac{P \mathrm{d}V}{T} = \nu R \int_a^b \frac{\mathrm{d}V}{V} \\ &= \nu R \ln \frac{V_b}{V_a} \end{aligned}$$

$$a \rightarrow 2 \rightarrow b: S_b - S_a = \int_a^b \frac{\mathrm{d}Q}{T} = 0 \quad \text{矛盾}$$

思考题:

- 1)  $P$ - $V$ 图上两条绝热线能否相交?
- 2)  $P$ - $V$ 图上一条等温线能否与一条绝热线有两个交点?
- 3) 一条等温线和两条绝热线能否构成一个循环?

**解:** 可从熵的角度考虑。

$$Q = \Delta E + A$$

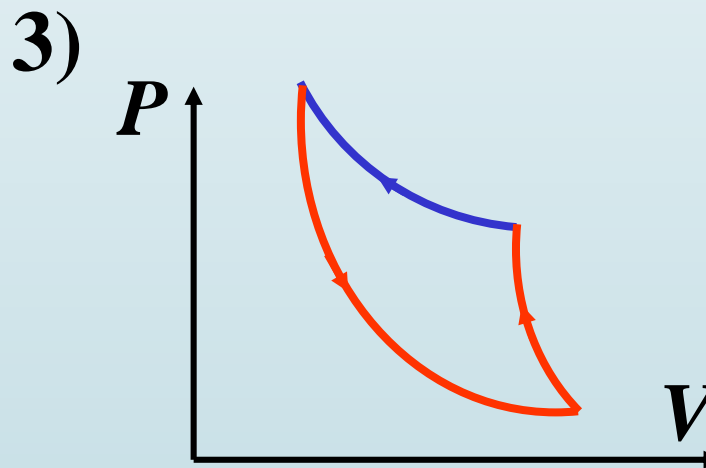
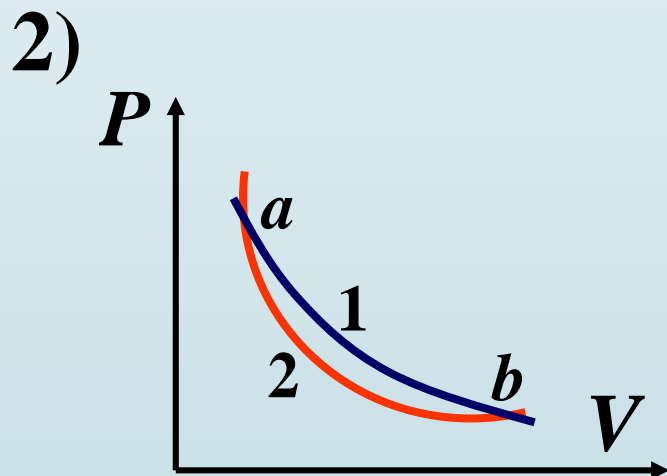
$$\Delta E = \frac{i}{2} \nu R \Delta T$$

$$\mathrm{d}Q = \mathrm{d}E + \mathrm{d}A$$

$$\mathrm{d}E = \frac{i}{2} \nu R \mathrm{d}T$$

$$PV = \nu RT$$

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





## 九、熵的微观意义


### 1. 自然宏观过程的熵增量

#### 1) 功→热

焦耳实验:

重物下落做功, 转化为水的内能, 水温从 $T_1$ 升高到 $T_2$ 。

设计一等压(或等容)可逆升温过程连接初末态, 则

$$\Delta S_{\text{水}} = \int \frac{dQ}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{mc dT}{T} = mc \ln \frac{T_2}{T_1} > 0$$


质量      比热

因重物下落是机械运动, 熵不变。

水的熵变就是重物和水组成的孤立系统的熵变。

故, 在功转换为热的过程中, 此孤立系统的熵增加。

## 2) 热传导

该系统由于传热 $dQ$ 引起的熵变是多少？

$dQ$ 很小，对 $A$ 、 $B$ 温度的影响可忽略不计。

于是，可设 $A$ 、 $B$ 各经历了一个可逆的等温过程。

$$A: \quad dS_A = -\frac{|dQ|}{T_A}$$

$$B: \quad dS_B = \frac{|dQ|}{T_B}$$


$$dS_{\text{总}} = dS_A + dS_B = |dQ| \left( \frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_A} \right) > 0$$

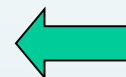
故，有限温差的热传导过程熵增加。

孤立系统

$$T_A > T_B$$

### 3) 气体的自由膨胀


$$\Delta S = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$$



即：气体的自由膨胀过程熵增加。

**一切与热现象有关的自然宏观过程都是向熵增加的方向进行。**

## 2. 熵的微观意义



**一切与热现象有关的自然宏观过程都是向熵增加的方向进行。**



**一切与热现象有关的自然宏观过程都是沿着使系统的无序性增大的方向进行。**



比较可知：**熵越大，系统的无序性越大。**

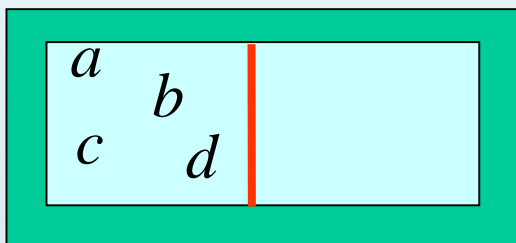
熵的微观意义：

**“熵是系统无序程度的量度”**

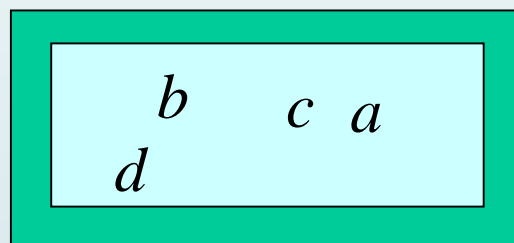
### 3. 熵的微观意义与玻耳兹曼关系式 $S = k \ln \Omega$

以孤立系统气体的自由膨胀为例来了解熵的微观意义。

为简单计，分析由4个分子 $a, b, c, d$ 组成的系统的自由膨胀：



分子混乱程度小



分子混乱程度大

$a, b, c, d$ 这4个分子在容器的左右两边所有可能的分布情况可列于下表：

左 边	右边	微 观 状态数	宏 观 状态数	概率	4个分子系统的自由膨胀
<i>abcd</i>	<b>0</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>1/16</b>	<b>微观状态数:</b> 4个分子在两边所有可能分布数。
<i>abc</i>	<i>d</i>	<b>4</b>	<b>1</b>	<b>4/16</b>	
<i>abd</i>	<i>c</i>				
<i>acd</i>	<i>b</i>				
<i>bcd</i>	<i>a</i>				
<i>ab</i>	<i>cd</i>	<b>6</b>	<b>1</b>	<b><math>S = k \ln \Omega</math></b>	<b>等概率假设:</b> 对孤立系统, 所有微观态是等概率的。左表每个微观态出现的概率是相等的, 为1/16。
<i>ac</i>	<i>bd</i>				
<i>ad</i>	<i>bc</i>				
<i>bc</i>	<i>ad</i>				
<i>bd</i>	<i>ac</i>				
<i>cd</i>	<i>ab</i>				
<i>a</i>	<i>bcd</i>	<b>4</b>	<b>1</b>	<b>4/16</b>	<b>左表5种宏观态, 每种宏观态所包含的微观态数(称该宏观态的热力学概率<math>\Omega</math>)都不相等, 概率大的状态出现的可能性大, 概率为6/16的宏观态概率最大。</b>
<i>b</i>	<i>acd</i>				
<i>c</i>	<i>abd</i>				
<i>d</i>	<i>abc</i>				
<b>0</b>	<i>abcd</i>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>1/16</b>	

22

从表中可看出，“分子全部退回到一边”的宏观态包含的微观态数与其它宏观态相比是最少的（仅为1）。

四个分子全部退回到一边的可能性是存在的，概率是 $1/2^4$ ，但比4个分子分布在两边的概率小得多。

推广到有 $N$ 个分子的情况：

$N$ 个分子在左右两部分的分布共有 $2^N$ 种可能的概率均等的微观状态。其中，全部分子都退回到一边的宏观状态却仅包含了一个可能的微观状态，其概率为 $1/2^N$ 。对于充分大的分子数 $N$ ，这个概率是如此之小，以致于事实上不可能发生。而“ $N$ 个分子基本上是均匀分布”的宏观状态却包含了 $2^N$ 个可能的微观状态中的绝大多数。

所以，气体自由膨胀的不可逆性，实际上是反映了这个系统内部所发生的过程总是由包含微观态数少（概率小）的宏观状态向包含微观态数多（概率大）的宏观状态进行。而相反的过程是不可能自动实现的。

**可以得到结论：**一个孤立的热力学系统的自发演化过程总是由包含微观态数少(**概率小**)的宏观状态趋于包含微观态数多(**概率大**)的宏观状态。

某宏观态相对应的微观态数目是该宏观态的热力学概率 $\Omega$ 。所以孤立的热力学系统自发演化过程总是从热力学概率小的宏观状态趋于热力学概率大的宏观状态,这从微观角度给出了**热力学第二定律的统计意义**。

上述孤立系统演化中的热力学概率增加或不变化的事实与孤立系统的熵增加原理是一致的。这表明，热力学概率与熵有直接的函数关系，这便是联系熵与热力学概率的玻耳兹曼公式：

$$S = k \ln \Omega$$

其中， $k$ 是玻耳兹曼常数。玻耳兹曼公式诠释了熵的统计意义。因为热力学概率越大的状态越紊乱，所以熵是系统紊乱程度或无序程度的量度。(熵的微观意义)



# 对熵的一种微观解释进行可视化

Ele实验室 

## 4. 熵的概念的泛化

若干文章的标题

基于Internet信息熵的查询算法评价及相关模型研究  
基于最大熵方法的中英文基本名词短语识别  
使用最大熵模型进行中文文本分类  
最大熵原理在交通流统计分布模型中的应用  
最大熵谱估计在预测雷达杂波中的应用  
换热器的效能与熵产分析  
农作物品种综合评判的熵权系数法研究  
水质状况的熵值评价法  
熵产生和自然灾害相对熵、畸变风险测度及其金融风险测度的效能  
喀斯特流域水系分形、熵及其地貌意义  
基于信息熵的评价模型在惠济河水质评价中的应用  
基于信息熵的城市用地结构动态演变分析  
股票投资价值的熵权系数评价方法研究  
信息熵在投资决策中的应用  
基于估计熵确定心率变异信号中动力噪声强度  
基于多分辨Tsallis熵的癫痫EEG分析  
相空间中脑电近似熵和信息熵的计算  
基于信息熵的诊断过程认知信息流分析  
生物进化的机制——耗散结构型的熵减  
世界的复杂性与熵理论  
基于遗传算法的模糊熵图像分割算法  
基于小波变换的图象感知熵编码  
战争协同学和取胜最小熵

... ..

# 薛定谔：《生命是什么？》 ●

“生命之所以能存在，就在于从环境中不断得到**负熵**。”(动物进食 = 摄入**负熵**)

“有机体是依赖**负熵**为生的”  
——生命的热力学基础

高熵——混乱      热平衡——死亡

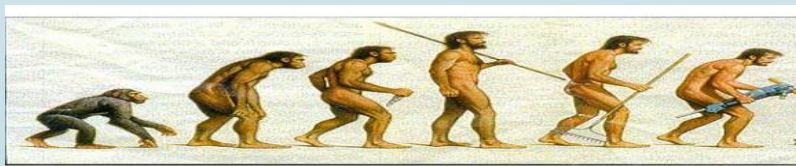
要活着——身体须保持低熵状态

**玻耳兹曼**说：生物为了生存而作的一般斗争，既不是为了物质，也不是为了能量，而是为了**熵**而斗争。

负熵在哪里？



雪原茫茫，兽中之王  
在苦苦寻觅什么？







该书是20世纪的伟大科学经典之一。

- 作者从信息学的角度提出了遗传密码的概念；
- 从量子力学的角度论证了基因的持久性和遗传模式长期稳定的可能性；
- 生命以“**负熵为生**”，从环境中抽取“序”来维持系统的组织概念。



## 生命是什么

作者 [奥] 埃尔温·薛定谔

译者 肖梦

类别 出版 / 非虚构

出版社 天津人民出版社 / 2020-04

提供方 果麦文化

字数 约 46,000 字

ISBN 9787201154213

★★★★★ 暂无评价 ?



人活着就是在对抗熵增  
定律，生命以负熵为生。

——薛定谔

# 什么是熵

B站、微博、公众号-YouTube科普