

三. 克劳修斯熵的计算

有实际意义的是熵的增量。

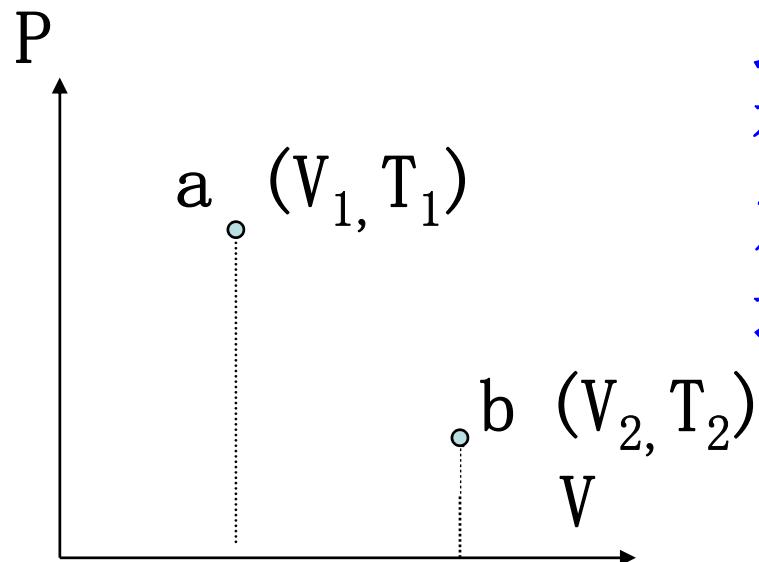
熵是状态的函数. 当系统从一初态变化到一末态时, 不管经历了什么过程, 也不管这些过程是否可逆, 熵的增量总是一定的(只决定于始、末两态) .

当给定系统的始、末状态, 利用上面的公式求克劳修斯熵增时, 可以任选(或说拟定)一个可逆过程来计算。

△ 例1。求冰融化过程中的熵增

△ 例2。求水在炉子上加热过程中,
水的熵增和炉子的熵增

△ 例3。一摩尔理想气体从初态 a (V_1, T_1)
经某过程变到末态 b (V_2, T_2)，
求 熵增。(设 C_v, C_p 均为常量)。



此题未说明过程是否可逆,但是初态,末态已定,熵增就是一个确定值。书上设计了三种可逆过程的作法(自学)。

可得重要结论: 对理想气体,

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

(利用状态方程还可以变化出以T、P；V、P为变量的方程)

例4。用克劳修斯熵公式计算理想气体绝热自由膨胀(孤立系统中进行的自然过程)熵的增量。

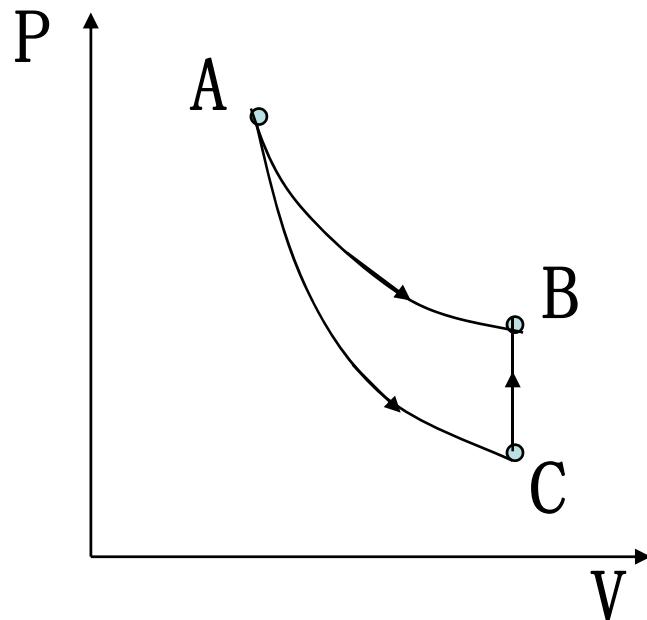
前面我们曾用玻耳兹曼熵公式计算过这个问题。

得到：

$$\begin{aligned}\Delta S &= k \ln \frac{\Omega_2}{\Omega_1} = k \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\nu N_A} \\ &= \nu k N_A \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} > 0\end{aligned}$$

现在用克劳修斯熵公式来计算：

方法一。设计一个可逆的等温膨胀过程 AB



$$dE=0$$

$$dQ = dW = PdV = \frac{\nu RT}{V} dV$$

$$\Delta S = \int_A^B \frac{dQ}{T} = \nu R \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = \nu R \ln \frac{V_B}{V_A}$$

(结果与前同)

方法二。设计可逆的绝热膨胀过程AC + 等容过程 CB

AC: $\because dQ=0 \rightarrow$ 等熵过程、熵不变

CB: $\because \frac{T_C}{T_A} = \left(\frac{V_A}{V_C} \right)^{\gamma-1} \rightarrow \therefore \frac{T_C}{T_B} = \left(\frac{V_A}{V_C} \right)^{\gamma-1}$

$$\int_C^B \frac{dQ}{T} = \int_{T_C}^{T_B} \frac{\nu C_V dT}{T} = \nu C_V \ln \frac{T_B}{T_C}$$

$$= \nu C_V \ln \left(\frac{V_C}{V_A} \right)^{\gamma-1} = \nu C_V (\gamma - 1) \ln \frac{V_C}{V_A}$$

$$= \nu C_V \left(\frac{C_P}{C_V} - 1 \right) \ln \frac{V_C}{V_A} = \nu R \ln \frac{V_C}{V_A}$$

$$\therefore \Delta S = \nu R \ln \frac{V_C}{V_A} = \nu R \ln \frac{V_B}{V_A} \quad \text{(结果与前同)}$$

在统计物理中可以普遍地证明玻耳兹曼熵和克劳修斯熵是等价的。这里只通过特例说明。

(三) 不可逆过程中熵的计算

初末态均为平衡态的不可逆过程的熵变的计算有如下三种方法：

(1) 设计一个连接相同初、末态的任一可逆过程，然后用下式计算熵

$$TdS = (dQ)_{\text{可逆}}$$

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T} + S^0$$

•(2) 先计算出熵作为状态参量的函数形式，再以初、末两状态参量代入计算熵的改变。

•(3) 若工程上已对某些物质的一系列平衡态的熵值制出了图表，则可查图表计算初末两态熵之差。

(四) 以熵来表示热容

既然可逆过程中 $T \, dS = dQ$ ，我们就可以用熵来表示 C_V 及 C_p 。

$$C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$$

$$C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$$

这是

$$C_V = T \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

$$C_p = T \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

之外的另一种表达式。

$$C_L = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_L = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_L$$

(五) 理想气体的熵

由 $T dS = dQ$ (可逆)

$$\text{可得 } dS = (dU + pdV)/T$$

对于理想气体, $dU = C_{V,m}dT$, $p = RT/V$ 故有

$$dS = \nu C_{V,m} dT / T + \nu R dV / V$$

因理想气体 $C_{V,m}$ 仅是 T 的函数, 故对上式两边积分时可对每一个变量单独进行, 得

$$S - S_0 = \int_{T_0}^T \nu C_{V,m} dT / T + \nu R \ln V / V_0$$

在温度变化范围不大时, $C_{V,m}$ 可近似认为是常数, 则

$$S - S_0 = \nu C_{V,m} \ln T / T_0 + \nu R \ln V / V_0$$

求出以 T 、 p 为独立变量的熵，则利用

$$pV = RT \quad \text{可得 } dV/V = dT/T - dp/p$$

将它代入

$$dS = \nu C_{V,m} \frac{dT}{T} + \nu R \frac{dV}{V}$$

可得

$$dS = \nu C_{p,m} \frac{dT}{T} - \nu \frac{dp}{p}$$

$$S - S_0 = \nu C_{p,m} \ln \frac{T}{T_0} - \nu R \ln \frac{p}{p_0}$$

理想气体熵的公式

$$S - S_0 = \nu C_{p,m} \ln \frac{T}{T_0} - \nu R \ln \frac{P}{P_0}$$

$$S - S_0 = \nu C_{V,m} \ln \frac{T}{T_0} + \nu R \ln \frac{V}{V_0}$$

注意：计算熵变，与选取可逆的还是不可逆的以及如何的变化路径无关，因为熵是态函数。

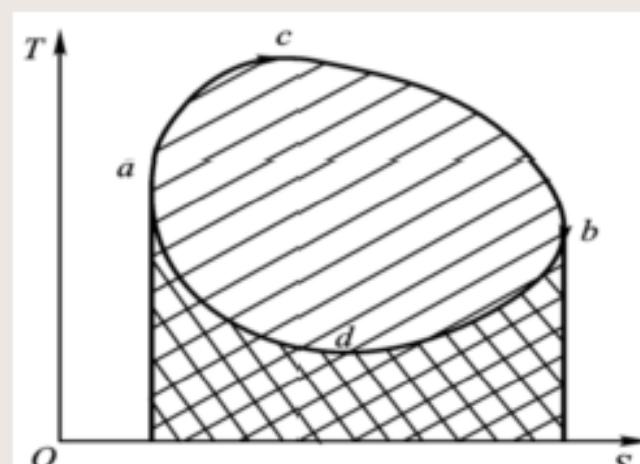
§ 5.3.3 温--熵图 (temperature-entropy diagram)

在一个有限的可逆过程中，系统从外界所吸收的热量为

$$Q_{a-b} = \int_a^b T dS$$

因为系统的状态可由任意两个独立的状态参量来确定，并不一定限于 T 、 V 或 T 、 p ，故也可把熵作为描述系统状态的一个独立参数，另一个独立参数可任意取。

例如以 T 为纵轴， S 为横轴，作出热力学可逆过程曲线图，这种图称为温-熵图即 $T-S$ 图。

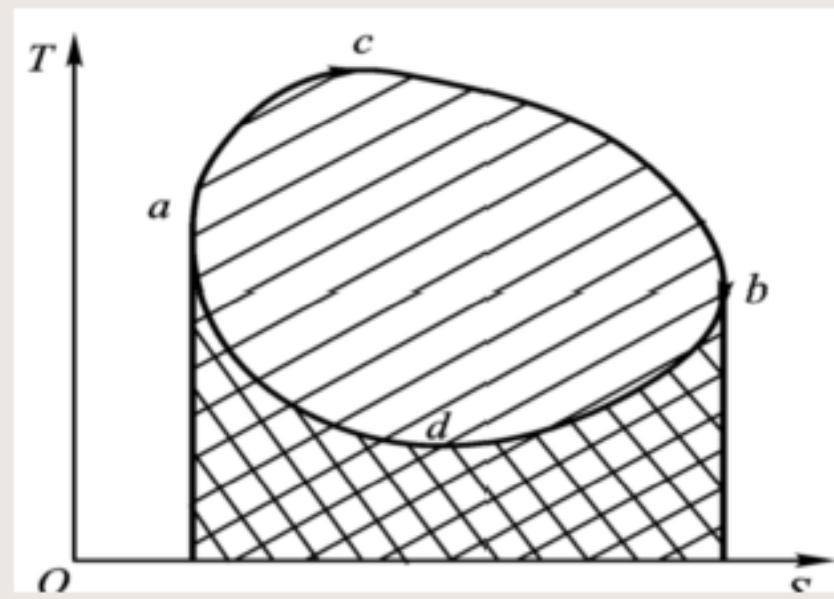


$T-S$ 图中任一可逆过程曲线下的面积就是在该过程中吸收的热量。

在下图中，顺时针可逆循环中的线段 $a-c-b$ 过程是吸热过程， $b-d-a$ 是放热过程。

整个循环曲线所围面积就是热机在循环中吸收的净 热量，它也等于热机在一个循环中对外输出的净功。

温-熵图在工程中有很重要的应用，通常由实验对于一些常用的工质制作各种温-熵图以便于应用。

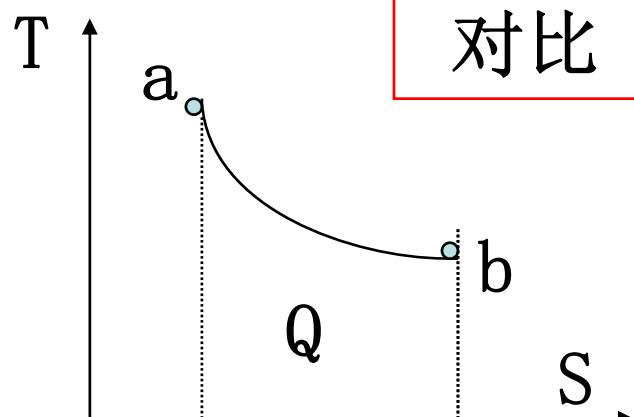


$\Delta \S 6 . 9$

温熵图(T-S diagram)

$$dW = P dV \dots \dots W = \int P dV$$

$$dQ = T dS \dots \dots Q = \int T dS$$



对比

在温熵图上：

卡诺循环是怎样的图形？

如何从图上看出卡诺循环的效率？

如何说明卡诺循环的效率是最高的？

在热力工程上，常用温熵图。

§ 5.3.4 熵增加原理 (principle of entropy increase)

在 § 5.3 的引言中曾指出，引入态函数熵的目的是建立热力学第二定律的数学表达式，

以便能方便地判别过程是可逆还是不可逆的。

为此，先利用熵变公式来计算一些不可逆过程中的熵变。

熵增加原理再举例

一. 熵增加原理: 孤立系统内的自然过程 (不可逆)
总是沿着熵增加的方向进行

$$\Delta S > 0$$

孤立系统中进行的可逆过程
一定是可逆绝热过程(等熵过程) $\Delta S = 0$

所以总起来可以说:

孤立系统内的一切过程熵不会减少
 $\Delta S \geq 0$ (这也叫熵增加原理)

$\Delta S > 0$ 或 $\Delta S \geq 0$ 是热力学第二定律的
数学表示。

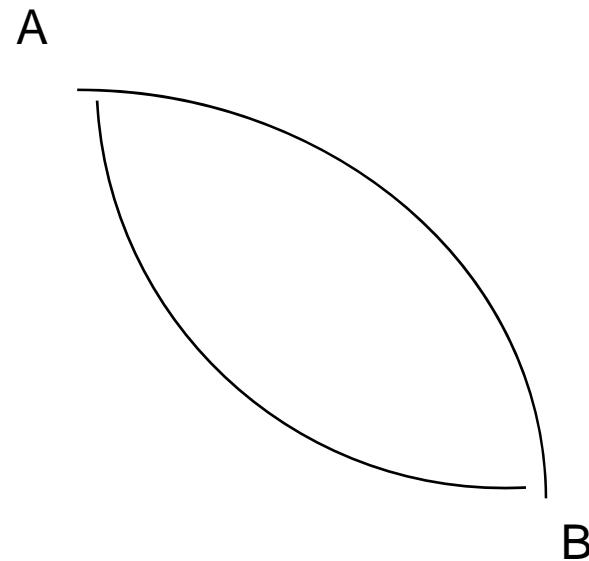
■

熵增原理

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} + \int_B^A \frac{dQ_r}{T} \leq 0$$

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ_r}{T}$$

$$S_B - S_A \geq \int_A^B \frac{dQ}{T} \longrightarrow dS \geq \frac{dQ}{T}$$



$$dU \leq TdS + dW$$



熵增原理

在一般过程中：

$$S_B - S_A \geq \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

或

$$dS \geq \frac{dQ}{T}$$

在绝热过程中：

$$S_B - S_A \geq 0$$

熵增原理



熵增原理

- 熵增加原理是指在与外界无任何联系的孤立系统内，任何变化过程熵有增无减，即
 $\Delta S \geq 0$ (孤立系内)

$$\Delta S > 0$$

对应孤立系内不可逆过程

$$\Delta S = 0$$

对应孤立系内可逆过程

$$S_{\text{最大}}$$

对应系统的平衡状态



熵增原理的实质

- 参与不可逆过程的所有物体的熵的总和总是增加的，这种演变规律说明什么呢？
- 从热力学意义上讲，熵是不可用能的量度，熵增加意味着系统的能量数量不变，但质量却越变越坏，转变成功的可能性越来越低，不可用程度越来越高。因此熵增加意味着能量在质方面的耗散。
- 从统计意义上讲，熵反映分子运动的混乱程度或微观态数的多少。熵增加反映出自发过程总是从热力学几率小的或微观状态数少的宏观状态向热力学几率大的或微观状态数多的宏观状态演变。系统的最终状态是对应于热力学几率最大，也就是说是最混乱的那种状态，即平衡态。



- 在物理学中首先引进“熵”概念的是德国物理学家克劳修斯。引入熵以后，热力学第二定律可以表述为“**熵增原理**”，即当热力学系统从一个平衡态经过绝热过程达到另一平衡态，它的熵永不减少。如果过程是可逆的，则熵值不变，如果过程是不可逆的，则熵值增加。

常识告诉我们，热量总是从高温物体传向低温物体，从物体的高温部分传向低温部分。在这个自发的热过程中，一方面热力学系统的能量发生了弥散；另一方面热力学系统的态函数——熵增大了。因此，熵可以认为是表征热力学系统的能量弥散程度的物理量。熵大，弥散度大；熵小，弥散度小。熵增原理的意义在于：在一切自发的热过程中，系统的弥散度总会增大。

二. 熵增加原理举例

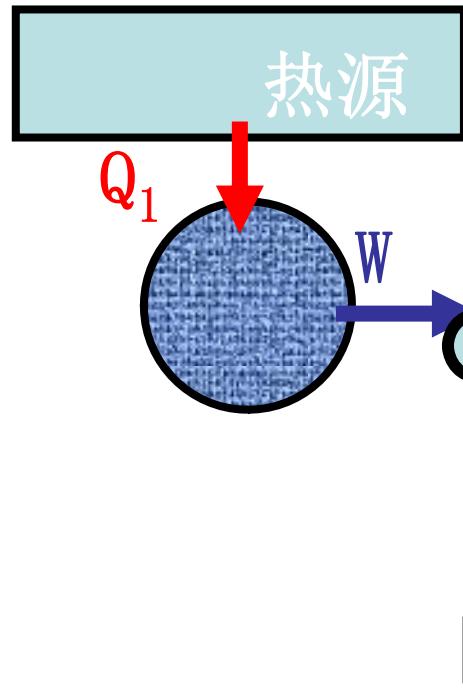
- △ 例 1, 焦耳实验
- △ 例 2, 有限温差热传导
- △ 例 3, 理想气体绝热自由膨胀

以上各例都说明孤立系统中进行的不可逆过程都是使系统的熵增加了。

补例：用熵增加原理说明
‘单热源热机是不可能制成的’

补例：用熵增加原理说明 《单热源热机是不可能制成的》

假设有一单热源热机



系统： 热机+热源+重物(及其他)

经过一个循环后：

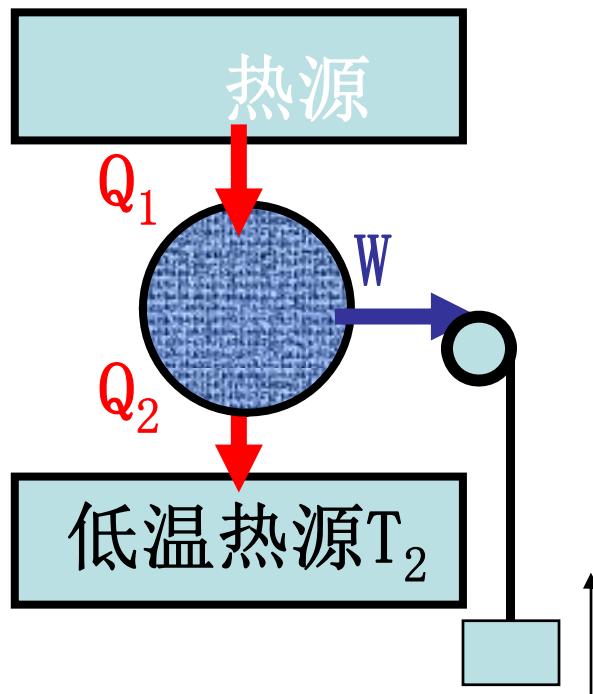
热机 : 工质复原 $\Delta S_1 = 0$

热源 : $\Delta S_2 = \int \frac{dQ}{T} = \frac{-|Q_1|}{T_1} < 0$

重物 : $\Delta S_3 = 0$ (热力学状态未变)

整个系统 : $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 0 + \frac{-|Q_1|}{T_1} + 0 < 0$

违反熵增原理！所以 ‘单热源热机是不可能制成的’ .



讨论: 如果我们将系统扩大,
增加一个低温热源,
让热机向低温热源放热 Q_2 ,
就有可能使 $\Delta S > 0$.

系统: 热机+热源+重物(及其他)
+低温热源

低温热源: $\Delta S_4 = \int \frac{dQ}{T_2} = \frac{|Q_2|}{T_2} > 0$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 = \frac{-|Q_1|}{T_1} + \frac{|Q_2|}{T_2}$$

$$\because \eta = 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \frac{|Q_2|}{T_2} \geq \frac{|Q_1|}{T_1} \Rightarrow \Delta S > 0$$

(一) 某些不可逆过程中熵变的计算

- [例5.4] 一容器被一隔板分隔为体积相等的两部分，左半中充有 v 摩尔理想气体，右半是真空，试问将隔板抽除经自由膨胀后，系统的熵变是多少？
- (解) 理想气体在自由膨胀中 $\Delta Q = 0$, $W = 0$, $\Delta U = 0$, 故温度不变。若将 $\Delta Q = 0$ 代入

$$S_b - S_a = \int_{a\text{可逆}}^b \frac{dQ}{T}$$

会得到自由膨胀中熵变为零的错误结论

这是因为自由膨胀是不可逆过程，不能直接利用该式求熵变，应找一个连接相同初、末态的可逆过程计算熵变。

可设想 v 摩尔气体经历一可逆等温膨胀。例如将隔板换成一个无摩擦活塞，使这一容器与一比气体温度高一无穷小量的恒温热源接触，并使气体准静态地从 V 膨胀到 $2V$ ，

这样的过程是可逆的。

因为等温过程 $dU = 0$, $dQ = \rho dV$,
利用

$$S_b - S_a = \int_a^b \frac{dQ}{T}$$

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_1^2 \frac{p}{T} dV$$

$$= \nu R \int_V^{2V} \frac{dV}{V} = \nu R \ln 2$$

可见在自由膨胀这一不
可逆绝热过程
 $\Delta S > 0$ 。

两孤立物体热接触而达热平衡的熵变

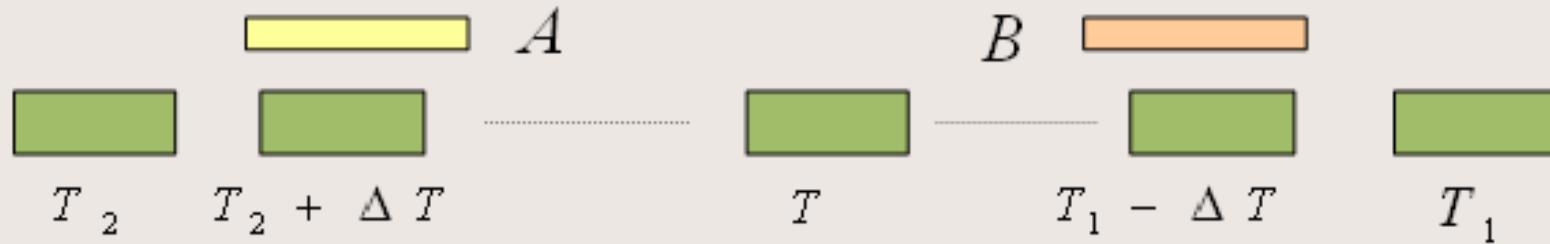
- **(例5.5)** 在一绝热真空容器中有两完全相同的孤立物体A, B, 其温度分别为 T_1, T_2 ($T_1 > T_2$),
- 其定压热容均为 C_n . 且为常数。
- 现使两物体接触而达热平衡, 试求在此过程中的总熵变。
- **[解]** 这是在等压下进行的传热过程.
- 设热平衡温度为 T , 则

$$\int_{T_1}^T C_p dT + \int_{T_2}^T C_p dT = 0$$

$$C_p(T - T_1) + C_p(T - T_2) = 0$$

$$T = (T_1 + T_2)/2$$

- 因为这是一不可逆过程，在计算熵变时应设想一连接相同初末态的可逆过程。
- 例如，可设想A物体依次与温度分别从 T_2 逐渐递升到 T 的很多个热源接触而达热平衡，



设这两个物体初态的熵及末态的熵分别为
 S_{10}, S_{20} . 则

$$S_2 - S_{20} = \int_{T_2}^{(T_1+T_2)/2} \frac{dQ}{T} = C_p \int_{T_2}^{(T_1+T_2)/2} \frac{dT}{T} = C_p \ln \frac{T_1 + T_2}{2T_2}$$

$$S_1 - S_{10} = \int_{T_1}^{(T_1+T_2)/2} \frac{dQ}{T} = C_p \int_{T_1}^{(T_1+T_2)/2} \frac{dT}{T} = C_p \ln \frac{T_1 + T_2}{2T_1}$$

$$\Delta S = (S_1 - S_{10}) + (S_2 - S_{20}) = C_p \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2}$$

•当 $T_1 \neq T_2$ 时, 存在不等式

$$T_1^2 + T_2^2 > 2T_1 T_2, \text{ 即 } (T_1 + T_2)^2 > 4T_1 T_2 \quad \Delta S > 0$$

孤立系统内部由于传热所引起的总熵变是增加的

电阻器通电过程中的熵变

(例 5.6) 电流强度为 I 的电流通过电阻为 R 的电阻器，历时5秒。若电阻器置于温度为 T 的恒温水槽中，(1)试问电阻器及水的熵分别变化多少？(2)若电阻器的质量为 m , 定压比热容 C_p 为常数，电阻器被一绝热壳包起来，电阻器的熵又如何变化？

(解) (1) 可认为电阻加热器的温度比恒温水槽温度高一无穷小量，这样的传热是可逆的。

利用

$$S_b - S_a = \int_a^b dQ/T$$

可知水的熵变为

$$\Delta S_{\text{水}} = \int dQ/T = I^2 R t / T$$

至于电阻器的熵变，初看起来好象应等于

$$-Q/T = -I^2Rt/T$$

但由于在电阻器中发生的是将电功转变为热的耗散过程，这是一种不可逆过程，不能用计算熵变。 $TdS = (dQ)$

注意到电阻器的温度、压强、体积均未变，即电阻器的状态未变，故态函数熵也应不变

$$\Delta S_{\text{电阻器}} = 0$$

这时电阻器与水合在一起的总熵变

$$\Delta S_{\text{总}} = \Delta S_{\text{电阻器}} + I^2Rt / T > 0$$

(2) 电阻器被一绝热壳 包起来后, 电阻器的温度从 T 升到 T' 的过程也是不可逆过程。也要设想一个联接相同初末态的可逆过程。故

$$\Delta S'_{\text{电阻器}} = \int_T^{T'} \frac{dQ}{T} = \int_T^{T'} \frac{mc_p}{T} dT = mc_p \ln \frac{T'}{T}$$

$$mc_p(T' - T) = I^2 Rt$$

$$\frac{T'}{T} = 1 + \frac{I^2 Rt}{mc_p T}$$

$$\Delta S'_{\text{电阻器}} = mc_p \ln \left(1 + \frac{I^2 Rt}{mc_p T} \right) > 0$$

- 上面所求的3个计算熵变的实例分别是:
 - (1)自由膨胀过程(违背力学平衡条件);(2)热传导过程(违背热学平衡条件);(3)电阻发热过程(耗散过程).
 - 在绝热条件下这三类过程的总熵变都是增加的.
 - ● 同样可发现，在绝热扩散过程及很多绝热的化学反应过程中的总熵也是增加的。
 - 大量实验事实表明，一切不可逆绝热过程中的熵总是增加的。可逆绝热过程中的熵是不变的。
- ⑩● 把这两种情况合并在一起就得到一个利用熵来判别过程是可逆还是不可逆的判据——**熵增加原理**。
- 热力学系统从一平衡态绝热地到达另一个平衡态的过程中，它的熵永不减少。若过程是可逆的，则熵不变；若过程是不可逆的，则熵增加。

- 根据熵增加原理可知：不可逆绝热过程总是向熵增加的方向变化，可逆绝热过程总是沿等熵线变化。
- I 一个热孤立系中的熵永不减少，在孤立系内部自发进行的涉及与热相联系的过程必然向熵增加的方向变化。
- 由于孤立系不受外界任何影响、系统最终将达到平衡态，故在平衡态时的熵取极大值。
- 可以证明，熵增加原理与热力学第二定律的开尔文表述或克劳修斯表述等效，也就是说，熵增加原理就是热力学第二定律。从熵增加原理可看出，对于一个绝热的不可逆过程，其按相反次序重复的过程不可能发生，因为这种情况下的熵将变小。

⑩ ● “不能按相反次序重复”这一点正说明了：

• 不可逆过程相对于时间坐标轴是肯定不对称的。

• | 但是经典力学相对于时间的两个方向是完全对称的
若以 $-t$ 代替 t , 力学方程式不变。也就是说, 如果这些
方程式允许某一种运动, 则也同样允许正好完全相反
的运动。这说明力学过程是可逆的。

• | 所以“可逆不可逆”的问题实质上就是相对于时间坐
标轴的对称不对称的问题。

• | 当然对于非绝热系的自发过程, 熵可向减少方向变
化。如生命过程总是自发向熵减少方向变化(见 § 选读
材料5-3)。

• 又如对于远离平衡态的, 可与外界发生热量、质量
输运的无生命过程, 其自发过程的熵也是减小的, 这称
为耗散结构(见 § 选读材料3-2)。

* § 5.3.5 热寂说 (theory of heat death)

- ① 克劳修斯把熵增加原理应用到无限的宇宙中，他于1865年指出，宇宙的能量是常数，宇宙的熵趋于极大，并认为宇宙最终也将死亡，这就是所谓的“热寂说”。
- 热寂说的荒谬，在于它把从有限的空间、时间范围内的现象进行观察而总结出的规律——热力学第二定律绝对化地推广到无限的‘宇宙’中去

熵和与能量退化 (degradation of energy)

例：功可以全部变热，而热不可以全部变功

摩擦生热 $W = Q$

再让热机吸收此热量Q，可做功

$$W' = Q \quad \eta_c = W / Q < 1$$

例：热量从高温传到低温，温度均衡了，
那么单一热源就不能做功了。

能量的数量不变，但是能量越来越多地不能
用来做功了！这称为能量的退化。
这是自然过程的不可逆性的结果，
也是熵增加的一个直接结果。



关于热寂说

“宇宙不是孤立系统，不能用热二律”

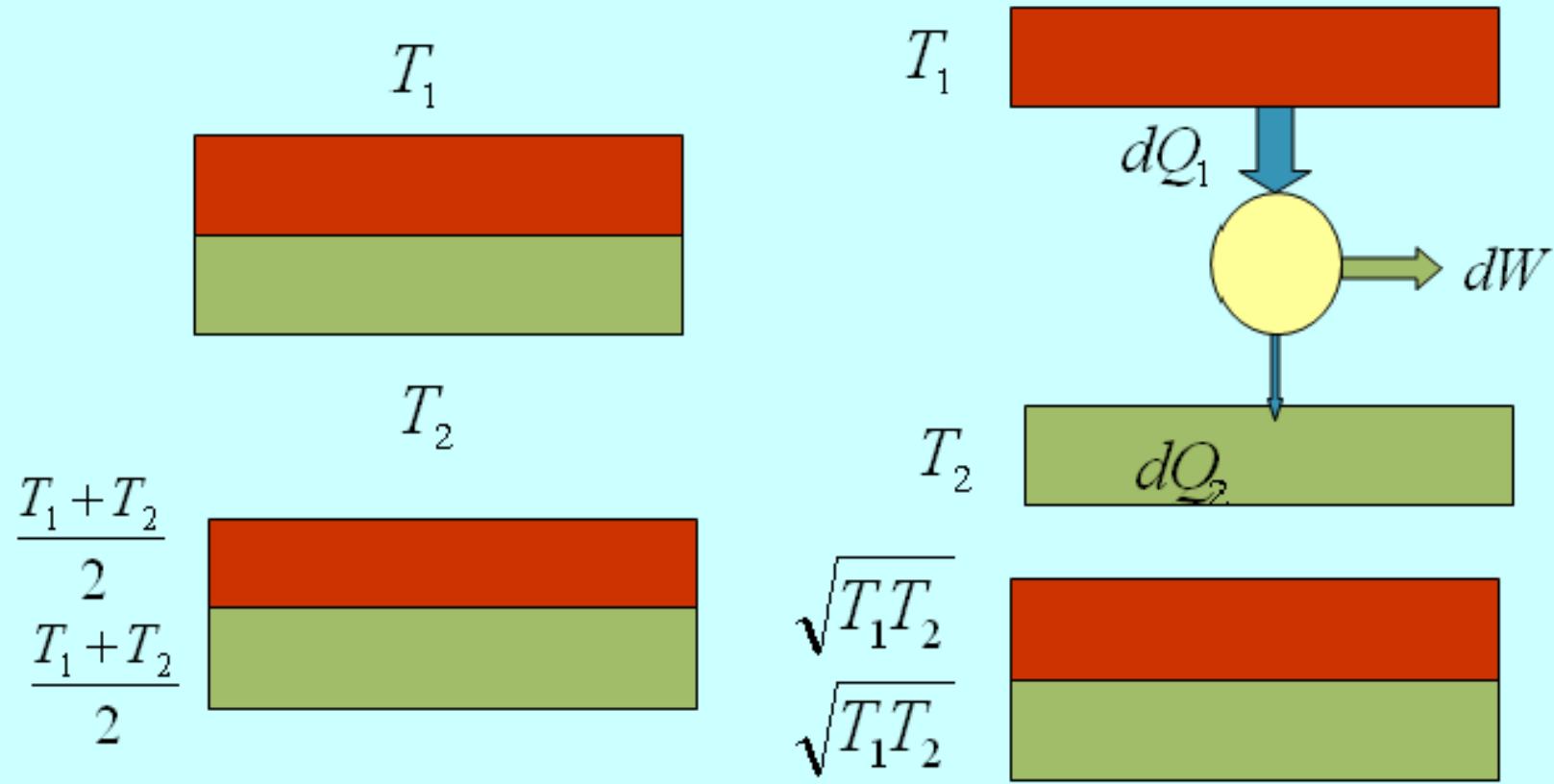
“宇宙是无限的，热二律是在有限范围得出的规律”

天体物理学：宇宙在膨胀，自引力系统由于涨落会从密度均匀状态变成团块结构的星体。可以证明，在这过程中（自发地由均匀到不均匀）热力学概率是增加的，熵没有极大值，宇宙不会热寂。

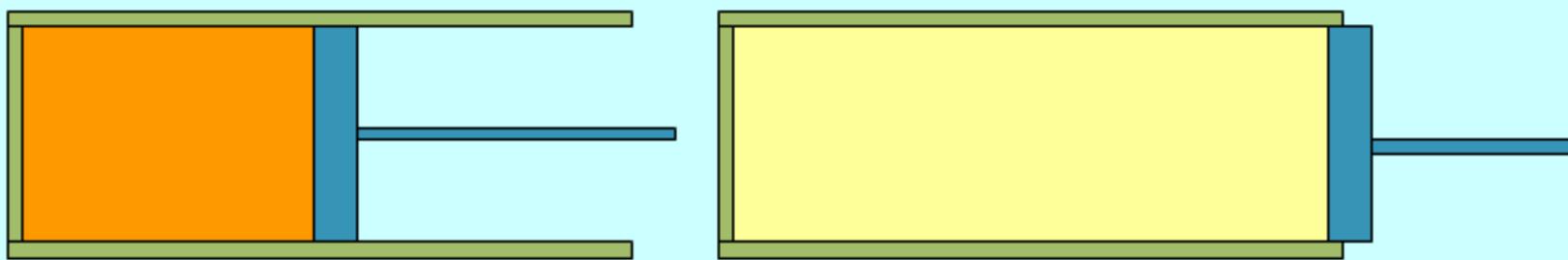
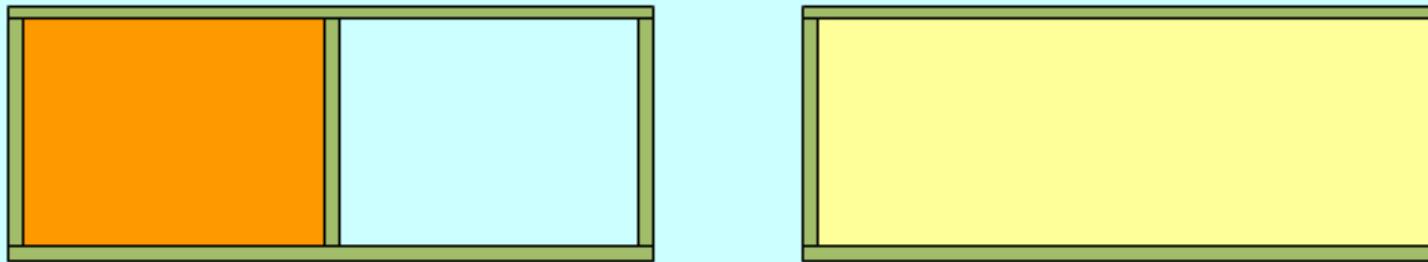
* § 5.3.6 “熵恒增”与“能贬值”

- ⑩ ● 前面在谈到第二定律的实质时曾指出，“任何不可逆过程的发生总伴随‘可用能’被浪费的现象”。
 - | 在引入熵和熵增加原理后，对这一问题的认识可更进一步。
 - | 按照熵增加原理，对于绝热系统（若系统不绝热，则系统与外界合在一起是绝热的），其不可逆过程的熵是恒增的，这时必伴随有“可有能”变为“不可用能”的发生。这称为能量退降原理（principle of energy degradation）
 - | 或者说，“熵恒增”必伴随“能贬值”。

例如: (1) 在图所示热传递过程中就有可用能被浪费.



- (2)在自由膨胀过程中也有可以作等温膨胀的功被浪费



- 任何不可逆过程的发生必然伴随有能量的退降.

§ 5.3.7 第二定律的数学表达式

(一) 克劳修斯不等式 (Clausius inequality)

| 克劳修斯等式

$$\oint \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{可逆}} = 0$$

仅适用于一切可逆的闭合循环过程。

| 下面来导出克劳修斯不等式。

根据熵增加原理，对于不可逆的绝热过程 ($dQ = 0$) 有 $dS > 0$ 。如果是不可逆的绝热过程， dQ 不等于零，应该有

$$dS > dQ / T$$

对于上式选定一个不可逆的闭合循环路径进行积分

$$\oint \frac{dQ}{T} < \oint dS = 0 \quad (\text{不可逆})$$

- 这里已经考虑到作为状态函数的熵经过闭合循环回到原出发点以后其积分等于零。

$$\oint \frac{dQ}{T} < 0$$

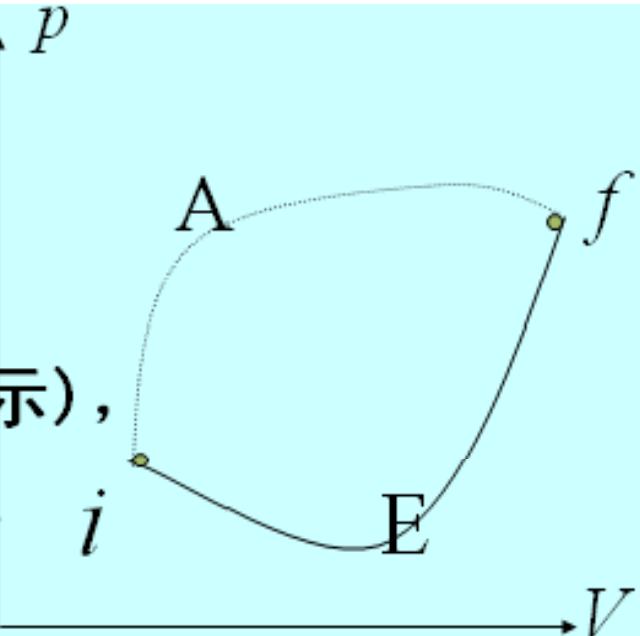
(不可逆过程)

- 称为克劳修斯不等式。

- 克劳修斯 $\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$ (不可逆)
可逆 一起可写为

(二) 第二定律的数学表达式

| 对于任一初末态 均为平衡态的不可逆过程(在图中可以从 a 连接到 b 的一条虚线表示), 可在末态、初态间再连接一可逆过程, 使系统从末态回到初态, 这样就组成一循环。这是一不可逆循环, 从克劳修斯不等式知



$$\int_i^f \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{不}} + \int_f^i \frac{dQ_r}{T} < 0$$

| 其中下标“不”表示不可逆过程, 下标 r 表示可逆过程。上式又可改写为

$$\int_i^f \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{不}} < \int_f^f \frac{dQ_r}{T} = S_f - S_i$$

- 将代表可逆过程的熵的表达式与之合并，可写为

$$\int_i^f \frac{dQ_r}{T} \leq S_f - S_i \quad (\text{等号可逆, 不等号不可逆})$$

这表示在任一不可逆过程中的 $\frac{dQ}{T}$ 的积分总小于

末、初态之间的熵之差；但是在可逆过程中两者却是相等的，这就是第二定律的数学表达式。

(三) 熵增加原理数学表达式

$$\int_i^f \frac{dQ_r}{T} \leq S_f - S_i \quad (\text{等号可逆, 不等号不可逆})$$

- | 在上式中令 $dQ = 0$, 则
$$(\Delta S)_{\text{绝热}} \geq 0 \quad (\text{等号可逆, 不等号不可逆})$$
- | 它表示在不可逆绝热过程中熵总是增加的;
在可逆绝热过程中熵不变。这就是熵增加原理的
数学表达式

(四) 热力学基本方程

| 准静态过程的热力学第一定律数学表达式为,

$$dU = dQ - p dV$$

| 由于在可逆过程中 $dQ = T dS$, 故第一定律可写为

$$dU = T dS - pdV$$

| 对于理想气体, 有

$$C_V dT = T dS - pdV$$

所有可逆过程热力学基本上都从上面两个式子出发讨论问题的。

* § 5.3.8 熵的微观意义

- 热力学虽然具有普适性与可靠性，但也有它的局限性。
- 就第二定律而言，它只能说明自然界中任何宏观系统必遵从这一有关可逆与不可逆性的基本规律。关于熵，它只能作出(5.23)式的定义，
- 要解释熵的物理意义，解释为什么在不可逆绝热过程中熵总是增加的，解释为什么一切与热相联系的一切宏观过程都是不可逆的，
- 需采用统计物理及分子动理论的方法去探讨过程不可逆性的本质及熵的本质。
- 在这里，只能对熵的微观意义，介绍最基本的结论。

(一) 熵是系统无序程度大小的度量

- 我们在这里将引入无序与有序的概念。
- | 无序是相对于有序来讲的。
- | 无序有两种，一种是静止粒子的空间分布的无序；另一种是运动粒子的无序性。
- | 显然，对于热运动来说，热运动越剧烈，即温度越高，就越是无序。而熵的变化与温度有关
相同情况下温度升高，熵增加。
- | 利用对称性可以证明，粒子的空间分布越是处处均匀，分散得越开(即粒子数密度越小)的系统越是无序，粒子空间分布越是不均匀、越是集中在某一很小区域内，则越是有序。

在相同温度下，气体要比液体无序，液体又要比固体无序。

在密闭容器的气体中，若有一部分变为液体即其中部分分子密集于某一区域呈液体状态，这时无序度变小。

| 其逆过程，液体蒸发为气体，无序度变大。

| 注意：有序并非整齐。气体分子均匀分布于容器中是整齐的，但它却是最无序的。相反，气体分子都集中于容器的某一角落中，这并不整齐，却是较有序的。

| 液体在等温条件下蒸发为气体时要吸收气化热 L ，这是一个可逆等温过程，熵要增加 $\Delta S = L/T$ 。

- 又如，从理想气体熵的公式
- $\Delta S = C_p \ln(T_2/T_1) + R \ln(V_2/V_1)$
- 知，气体在等温膨胀从 V_1 增加到 V_2 过程中，熵增加了 $R \ln(V_2/V_1)$ 。
而从有序、无序角度来看，在液体气化及气体等温膨胀过程中气体分散到更大体积范围内，显然无序度增加了。
- 这与在该两个过程中熵也增加是一致的。

- 上述例子均说明：熵与微观粒子无序度之间有直接关系。
- | 或者说：熵是系统微观粒子无序度大小的度量。
- | 而宏观系统的无序度的大小是以微观状态数来表示的。
- | 通常人们又把微观状态数(*number of microscopic states*)称为热力学概率(*thermodynamical probability*)
- (注意：热力学概率与通常所讲的概率不同，它不是小于1，相反 一般都远远大于1)。

• (二) 玻耳兹曼关系(Boltzmann relation)

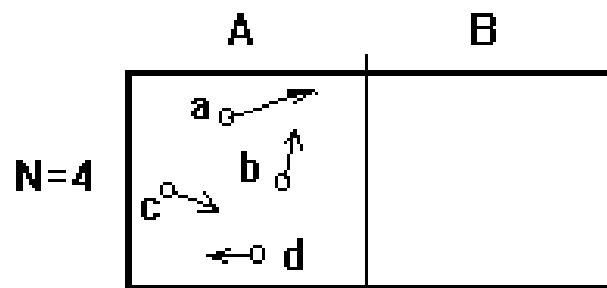
•

热力学概率 与自然过程的方向性

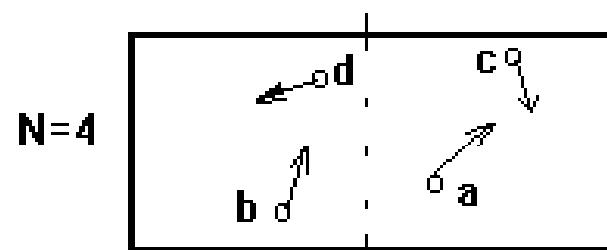
怎样定量地描写状态的无序性和过程的方向性？

(以气体自由膨胀为例来说明)

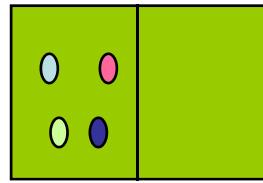
一. 微观状态与宏观状态



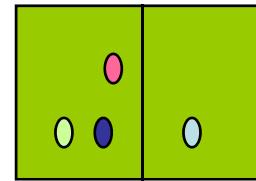
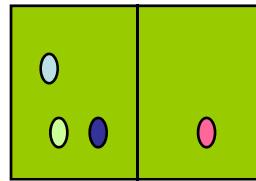
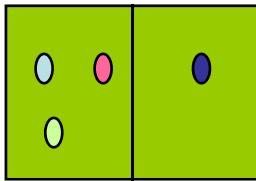
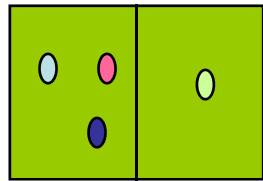
将隔板拉开后，
只表示A, B中各有多少个分子
——称为宏观状态；



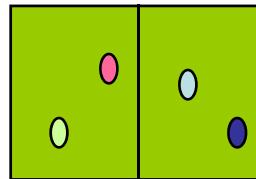
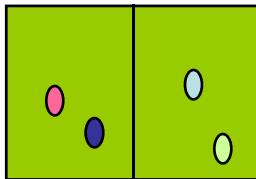
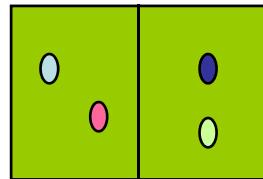
表示出A, B中各是哪些分子
(分子的微观分布)
——称为微观状态



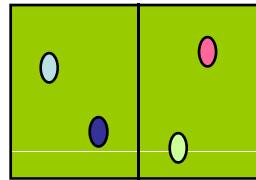
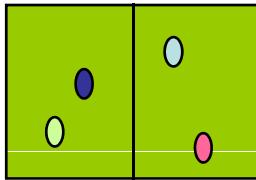
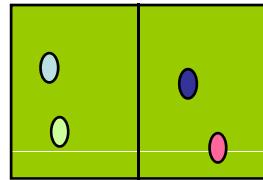
左4, 右0, 微观状态数 1



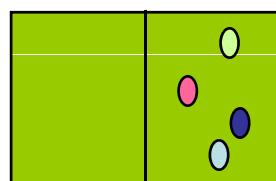
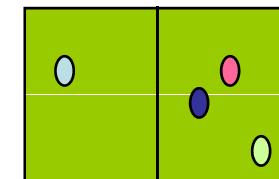
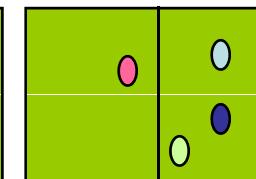
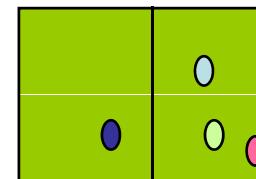
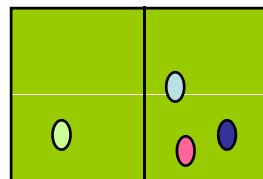
左3, 右1,
微观状态数 4



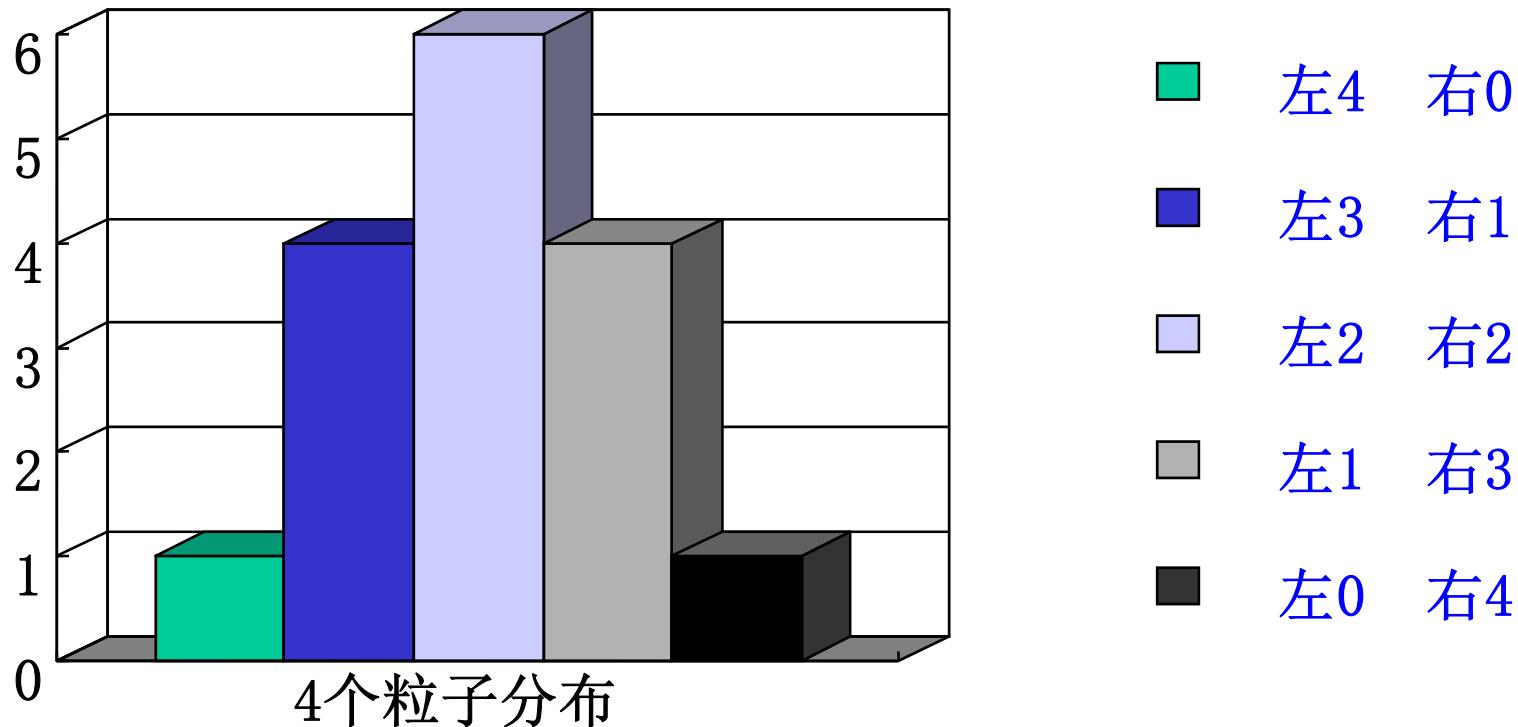
左2, 右2, 微观状态数 6



左1, 右3,
微观状态数 4



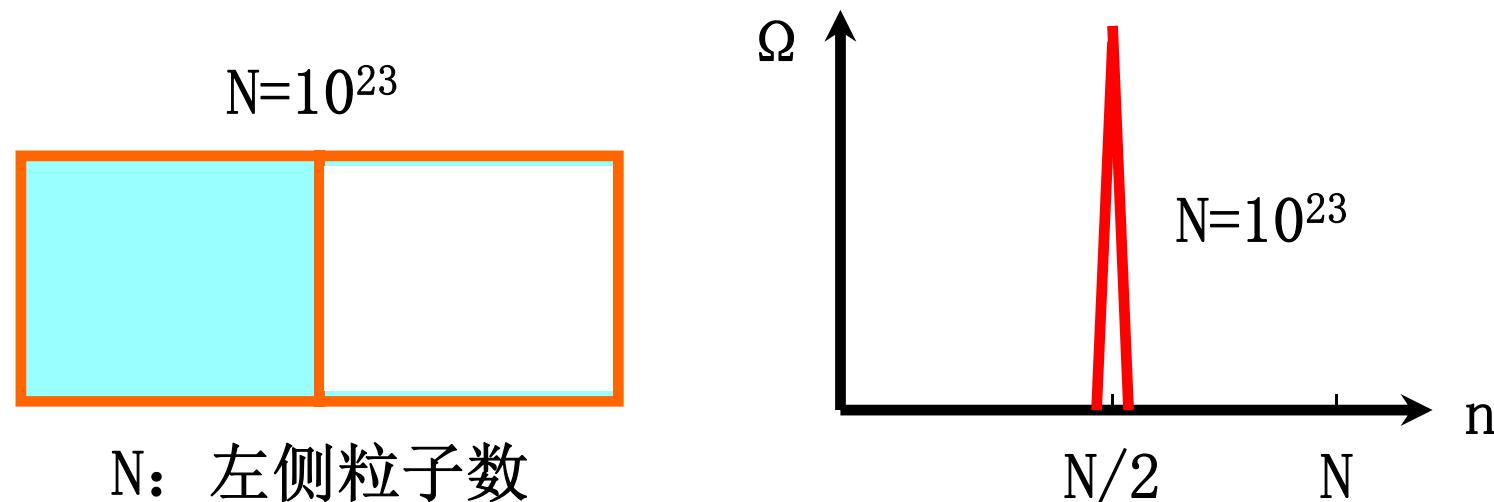
左0, 右4, 微观状态数 1



按统计理论的基本假设：对于孤立系统，各微观状态出现的概率是相同的。

总微观状态数16： 左4右0 和 左0右4概率 各为 $1/16$ ；
 左3右1和 左1右3概率 各为 $1/4$ ；
 左2右2概率 为 $6/16$.

对应微观状态数目多的宏观状态，
其出现的概率 Ω 大。



- ◆ 两侧粒子数相同时热力学概率 Ω 最大，对应平衡态。
● 孤立系统总是从非平衡态向平衡态过渡。
- ◆ 与平衡态的微小偏离，就是涨落（始终存在）。

二. 热力学概率 Ω :

某一宏观状态对应的微观状态数叫该宏观状态的热力学概率 Ω .

全部分子自动收缩到左边的
宏观状态出现的热力学概率:

◆ 当分子数 $N=4$ 时, 热力学概率 $\Omega=(1/16)=1/2^4$.

◆ 当分子数 $N=N_A$ (1摩尔) 时, 热力学概率

$$\Omega = \frac{1}{2^{N_A}} = \frac{1}{2^{6 \times 10^{23}}} \cong 0$$

$$\Omega = \left(\frac{1}{2^{N_A}} \right) = \frac{1}{2^{6 \times 10^{23}}} \cong 0$$

这种宏观状态虽原则上可出现,
但实际上不可能出现.

例. 用铅字随机排版出一百万字小说的概率

$$\Omega = \left(\frac{1}{10^6} \right)^{10^6} = \left(\frac{1}{10^{6 \times 10^6}} \right) = \frac{1}{2^{3.32 \times 6 \times 10^6}} = \frac{1}{2^{2 \times 10^7}} \cong 0$$

自然过程的方向性的定量描述：
“热力学概率总是沿增大的方向发展” .

可以知道热力学概率

$$S = k \ln W$$

- | 实际上，这就是玻耳兹曼关系 (Boltzmann relation) 其导出要借助统计物理学。玻耳兹曼关系定量地证明了，熵是系统微观状态数大小 (即系统无序度大小) 的度量。



玻耳茲曼， L.

(三) 墓碑上的公式

- | 玻耳兹曼关系式不仅对熵作了微观解释，说明熵是系统微观粒子无序程度的度量。
- | 而且为20世纪下半叶信息时代的开创(见选读材料5-2)和揭开遗传密码的奥秘(见选读材料5-3)奠定了重要基础，从而把熵的概念推广到信息系统及生命系统中。
- 玻耳兹曼是统计物理学的泰斗，其贡献十分突出，以他的英名命名的方程、公式很多，也都很重要。

● 但是，在他的墓碑上没有墓志铭，唯有玻耳兹曼关系式镌刻在他的胸像上面的云彩中。



⑩● 这是因为玻耳兹曼关系已远远 超出他的其它贡献。

- I 玻耳兹曼关系不仅把宏观量熵与微观状态数联系起来，从而以热力学概率形式表述了熵及热力学第二定律的重要物理意义，而且对信息科学、生命科学乃至社会科学的发展都起了十分关键性的推动作用，对20及21世纪科学和技术的发展产生极深远的影响。
- 墓碑上的公式已足够使玻耳兹曼不朽功勋照耀千秋万代。

§ 5.4.2 信息熵

我们可发现香农对信息量的定义 $I = \log_2 N$ 与熵的微观表达式 $S = k \ln W$ 十分类似。

实际上信息就是熵的对立面。因为熵是体系的混乱度或无序度的数量，但获得信息却使不确定度减少，即减少系统的熵。

为此，香农把熵的概念引用到信息论中，称为信息熵。信息论中对信息熵的定义是

$$S = -K \sum_{i=1}^N P_i \ln P_i$$

香农所定义的信息熵，实际上就是平均信息量。很容易证明，对于等概率事件，有如下关系

$$S = K \ln N$$

- 将上式与

$$I = \log_2 N$$

- 对照，发现其不同仅在对数的底上，前者为“ e ”，后者为“2”，因而差一个系数 K ，显然 $K=1.443$ 。
- 下面举一个掷钱币的例子来说明信息熵与信息量之间的关系。
- 设有五个人每人手中各持一枚钱币并排成一行掷钱币，看落地时所形成的国徽面向上的分布图形。

- 因每一钱币国徽面向上的概率为 $\frac{1}{2}$ ，由独立事件概率相乘法则知，总共可能出现 $\left(\frac{1}{2}\right)^5$ 种图形，其不确定度为 2^5 。
- 但是只要分别对五个人问五个相同的问题：“你这枚钱币的国徽而是向上的吗？”并得到正确答案，则图案就完全确定了。说明在提问之前掷钱币这一事件的信息熵为

$$S_1 = K \ln 32 = \log_2 32 = 5 \text{bit}$$

- 但在提问以后事件已完全确定，故信息熵为零。

$$\Delta S = S_2 - S_1 = 5 \text{bit}$$

- 同样从

$$I = \log_2 N$$

- 知 $\Delta I = 5 \text{ bit}$,

- 由此可见，信息的利用(即不确定度减少，因而信息量减少，或者说信息量的欠缺)等于信息熵的减少，因而有

$$\Delta I = -\Delta S$$

信息量欠缺 = 负熵 (熵的减少)

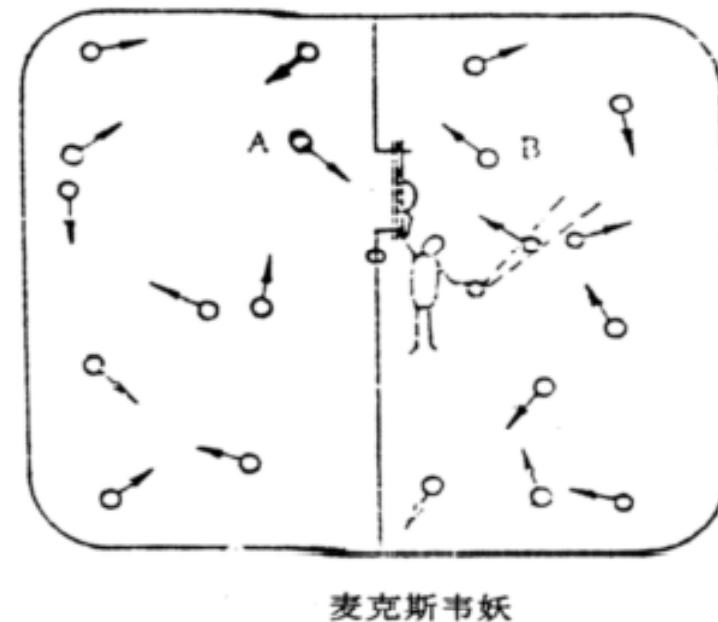
- 热力学指出，孤立体系的熵绝不会减少，相应地，信息量也不会自发增加。
- 在通讯过程中不可避免会受到外来因素干扰，使接收到的信息中存在噪声，信息变得模糊不清，信息量减少。若信号被噪声所淹没，信息全部丢失。

§ 5.4.3 麦克斯韦妖

19世纪下半叶，在第二定律成为物理学家的热门话题时，麦克斯韦曾虚构了一个小盒子，这个盒子被一个没有摩擦的、密封的门分隔为两部分。

最初两边气体温度、压强分别相等，门的开关被后人称作麦克斯韦妖的小妖精控制(如图所示)。

当它看到一个快速气体分子从 A 边飞来时，它就打开门让它飞向 B 边，而阻止慢速分子从 A 飞向 B 边；同样允许慢速分子(而不允许快速分子)从 B 飞向 A 。



- 这样就使 B 气体温度越来越高, A 气体温度越来越低。若利用一热机工作于 B 、 A 之间则就可制成一部第二类永动机了.
- 对这与第二定律矛盾的设想, 人们往往作这样的解释, 当气体分子接近小妖精时, 他必须作功
- 1929年西拉德(Szilard, 1898–1964)曾设想了几种由小妖精操纵的理想机器, 并强调指出, 机器作功的关键在于妖精取得分子位置的信息, 并有记忆的功能.

在引入信息等于负熵概念后，对此更易解释：
小妖精虽未作功，但他需要有关飞来气体分子速率的信息。

在他得知某一飞来分子的速率，然后决定打开还是关上门以后，他已经运用有关这一分子的信息。

信息的运用等于熵的减少，系统熵的减少表现
在高速与低速分子的分离。

不作功而使系统的熵减少，就必须获得信息，
即吸取外界的负熵。但是在整个过程中 总熵还
是增加的，

- 法国物理学家布里渊(Brillouin, 1889–1969)于1956年在《科学与信息论》一书中指出：
- 若要能看到分子必须另用灯光照在分子上，光会被分子散射，被散射的光子为小妖精的眼睛所吸收。
- 这一过程中涉及到热量从高温热源转移到低温热源的不可逆过程，致使熵增加。
- 而前者系统减少的熵总是小于后者增加的熵。

§ 5.4.4 信息处理消耗能量的下限

香农虽然提出了信息熵和概念，他并未指出信息熵与热力学熵之间的关系。

- 这种同一函数、同一名称的出现在物理学家中引起极大兴趣。
- 布里渊在解释麦克斯韦妖时指出，如果没有足够的信息来控制分子的运动方向，“妖精”的活动就不可能。因此，这种不消耗功的“妖精”是不存在的。
- 为此，他利用玻尔兹曼关系建立了信息和能量之间的内在联系，并以定量计算表示出来。
- 他认为，在有 N 个等概率状态的物理系统中，若输入能量 Q ，则所对应的信息熵的变化为

$$\Delta S = Q/T = k \log N$$

- 其中 k 为玻尔兹曼常量， T 为绝对温度。若该系统仅有两种等概率状态，即 $N = 2$ ，则系统相应的信息熵的变化 $\Delta S = k \ln 2$ ，根据信息熵的单位 bit 的定义可知它等于 1bit，故

$$\begin{aligned}1\text{bit} &= k \ln 2 J \cdot K \\&= 0.957 \times 10^{-23} J \cdot K\end{aligned}$$

- 它表示信息熵与热力学熵之间的换算关系，它有重要的物理意义。

-

- 例如，若要使计算机里的信息量增加1bit，则其热力学熵应减少 $\Delta S = k \ln 2$ ，
- 而这种减少是以计算机向环境放热(即环境从计算机吸热)因而环境至少增加这么多的熵为代价的。
- 在温度 T 下计算机处理每个bit，计算机至少要消耗能量 $kT \ln 2$ ，这部分能量转换为热向环境释放。

这一点说明了两个重要问题：

- ① 即使没有任何耗散等不可逆因素，维持计算机工作也存在一个能耗的下限，这一理论下限为每bit消耗 $kT\ln 2$ 的能量。

但实际能耗的数量级要比它大得多，

例如当代最先进的微电子元件，每bit的能耗在 $10^8 kT$ 数量级以上；

- ② 即使没有任何耗散等不可逆因素，计算机工作时要维持温度不变，必须向外散热以获得负熵。计算机处理的信息量越大，向外释放的热也越多，在夏天，计算机应在有空调设备的环境中工作。

生命“赖负熵为生”

• § 5.5.1 遗传密码・生物高聚物中的信息

- 按照达尔文(Darwin, 1809–1882)的进化论，生命的起源是从无生命物质变为有生命物质，生物是从低等向高等进化，也就是从无序向有序自发地转化的。
- 若将玻耳兹曼关系同样应用于生命过程，可发现这样的自发过程中的熵是减少的，**说明生物熵与信息熵很类似**，
- 而这正是理解和解决生物遗传密码问题的一把重要的钥匙。
- 1943年奥地利著名理论物理学家、量子力学创始人之一薛定谔(Schrodinger, 1887–1961)在《生命是什么?》一书(见参考书[7])中首次提出以非周期晶体作为遗传密码的设想。

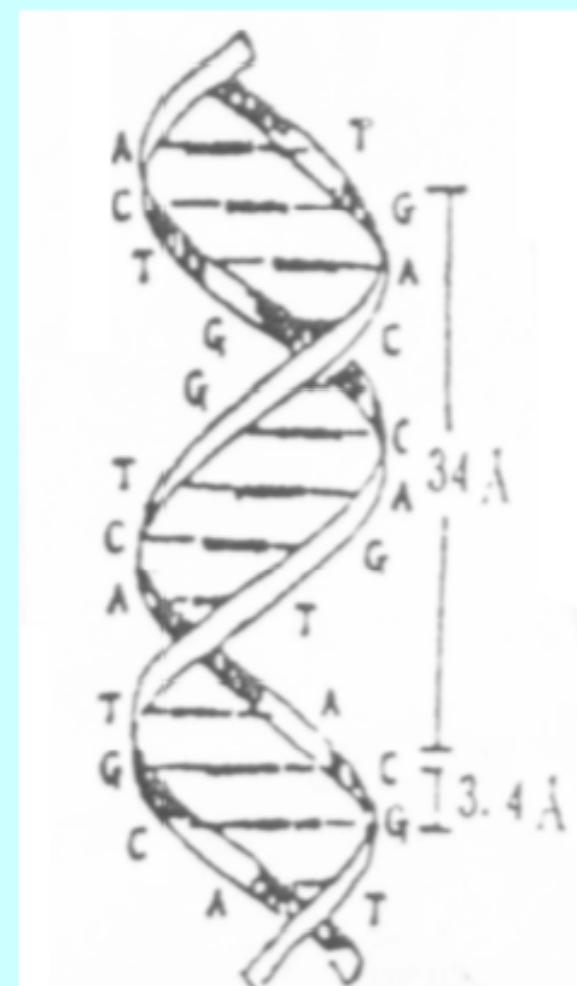
他指出：“生命的物质载体是非周期性晶体，遗传基因分子就是这种由大量原子秩序井然地结合起来的非周期性晶体；这种非周期性晶体的结构，可以有无限可能的排列，不同样式的排列相当于遗传的微型密码……”。

次年阿弗利 (Avery) 发现了细菌转化现象，首次证实了控制生物遗传的物质基因为脱氧核糖核酸 (DNA)，细菌的遗传信息蕴藏在DNA的分子结构内。

1953年美国生物学家沃森 (Watson) 和英国物理学家克里克 (Crick) 共同发现了DNA的右手双螺旋结构。

沃森和克里克共同揭示了遗传信息及其复制规律，这是生物学特别是分子生物学的重大突破。被誉为20世纪生命科学最伟大成就。他们于1962年分获诺贝尔生理学奖与诺贝尔化学奖。

NDA的基本结构单位是脱氧核苷酸(简称核酸)，后者含有碱基、磷酸和脱氧核糖。每个核酸由四种碱基组成，它们分别是：腺嘌呤(A)、鸟嘌呤(G)胞嘧啶(C)、胸腺嘧啶(T)。图中双螺旋结构主要由两条互补的核酸链由氢键使之配对在一起，且碱基的配对是固定的，由此构成了遗传密码。



- 例如，一个分子质量为 10^6 个碳单位的DNA分子，若它由4000个核酸组成，因而可能有 4^{4000} 种不同的排列方式，则这一DNA的遗传密码的信息熵为

$$S_{DNA} = 4000 \log_2 4 = 8000 \text{bit}$$

- 我们知道，DNA的遗传功能是它能在后代的个体发育中，使遗传信息以一定的方式反映到蛋白质分子结构上，从而使后代表现出与亲代相似的性状。

- 那么蛋白质分子的信息熵又是多少呢?典型的蛋白质分子质量为120,000个 碳单位,一个蛋白质分子约含有1000种氨基酸基,每个氨基酸基均是由20种氨基酸所组成,若按16种氨基酸作估算,则该蛋白质分子的信息熵为

$$S_{\text{蛋白质}} = 1000 \log_2^{16} = 4000 \text{bit}$$

- 正因为DNA的双螺旋排列中的遗传密码信息量
- 8000bit要明显大于蛋白质分子的信息量4000bit,才能保证在合成新蛋白质分子过程中, DNA分子能合成相应的 RNA(核糖核酸)分子(这一步称为转录).

- 现在可以通过人工对DNA进行切割和重组，在里面引入外来基因，人为地改变遗传密码，形成新转基因生物，从而使之具备人们需要的性质。
- 例如，就人体科学来讲，若能弄明白器官是怎样按时间顺序和空间位置发育的，则某器官坏了就能克隆新的器官；
- 一些遗传性疾病如高血压、肥胖症可进行基因治疗；对一些由于基因突变所导致的癌症等，可进行转基因治疗。

- 现在弄清人的全部(约十万条)全长基因(即能找出所有碱基及其排列顺序的基因)的计划正在进行.
- 基因的研究将提供关于人类及其它生物的DNA结构组成和特性的详细信息,对人类认识自身,揭开生命奥秘,奠定21世纪生命科学发展的基础具有重要意义。

§ 5.5.2 生物中的负熵(流)

既然信息等于负熵，则我们也可把负熵的概念应用到生物中。

- DNA分子在按照亲代的遗传密码转录、翻译并复制后代的蛋白质分子时造成信息量的欠缺，它造成生物体熵的减少，这就是生物中的负熵流，简称生物体的负熵。
- 生物体的集富效应是生物中负熵(流)的典型例子。
- 如海带能集富海水中的碘原子，若设想一个模型，海水中的碘原子是在海水背景中的理想气体分子，则海带集富碘相当于把碘“气体”进行等温“压缩”
- 显然在这样的过程中碘原子系统的熵是减少的(也就是说碘从无序向有序转化)，这时海带至少必须向外释放 $T\Delta S$ 的热量。

注意到理想气体等温压缩中外界要对系统作功，但在海带集富碘中 外界并未作功，而是利用了一定的信息量(即造成信息的欠缺)，从而使海带的熵减少。

- 从海带集富碘这一例子可清楚地看到，**生命体是吸取了环境的负熵(流)而达到自身熵的减少的**
- 在这里“吸取环境的负熵”可理解为是向外界热，也即形成负熵流。
- 1938年天体与大气物理学家埃姆顿(Emden)在“**冬天为什么要生火？**”一文中指出：冬季在房间生火只能使房间维持在较高的温度，生火装置供给的能量通过房间墙壁、门窗的缝隙散逸到室外空气中去了……

- 与我们生火取暖一样，地球上的生命需要太阳辐射。
- 但生命并非靠入射能量流来维护。因为入射的能量中除微不足道的一部分外都被辐射了，
- 如同每个人尽管不断地汲取营养，却仍然维持不变的体重。
- 我们的生存条件是需要恒定的温度，为了维持这个温度，需要的不是补充能量，而是降低熵。^[1] 埃姆顿的这一段话道出了生命体要维持生命的关键所在——从环境吸取负熵。
- 以人类为例，人可数天不吃不喝，但不能停止心脏跳动或停止呼吸。

为了维持心肌和呼吸肌的正常作功，要供给一定的能量，这些能量最后耗散变为热量。

而人体生存的必要条件是维持正常的体温，所以要向外释放热量(也即从环境吸取负熵)。人虽然能数天不吃不喝，但不能数天包在一个绝热套子内，既不向外散发热量，也不与外界交换物质(如呼吸)。

这说明了，生命是一个开放的系统，它的存在是靠与外界交往物质和能量流来维持的，如果切断了它与外界联系的纽带，则无异于切断了它们的生命线。

从外界吸取负熵就是一条十分重要的纽带。

薛定谔在《生命是什么》一书中指出，生命的特征在于它还在运动，在新陈代谢。

因此，生命不仅仅表现为它最终将死亡。使熵达到极大，也就是最终要从有序走向无序，

它要努力避免很快地衰退为惰性的平衡态，因而要不断地进行新陈代谢。

薛定谔认为单纯地把新陈代谢理解为物质的交换或能量的交换是错误的。

实际上生物体的总质量及总能量并不因此而增加。

他认为自然界中正在进行的每一种自发事件，都意味它在其中的那部分世界(它与它周围的环境)的熵的增加。

- 一个生命体要摆脱死亡。也就是说要活着，其唯一办法是不断地从环境中吸取负熵。
- 新陈代谢的更基本出发点，是使有机体能成功地消除它所产生的熵。
(这些熵是它活着时必然会产生，因为这是一个不可逆过程)
- 并使自己的熵变得更小，其唯一的办法就是不断地从环境中吸取负熵。
- 吸取负熵的方法可有多种，除了上面提到的放热方式之外，也可从环境中不断地“吸取秩序”

- 例如高等动物的食物的状态是极其有序的，动物在利用这些食物后，排泄出来的是其有序性大大降低了的东西，因而使动物的熵减少，变得更有序，
- 薛定谔把上述论点生动地以“生命赖负熵为生”这一句名言予以概括。
- 生命离不开汲取负熵，但单单汲取负熵并不构成生命。
- 既然生命赖负熵为生，则如何去估算一个生物的熵呢？
- 这是高压物理的开拓者，美国物理学家布里奇曼(Bridgeman, 1882–1961)于1946年就热力学定律应用于生命系统的可能性问题提出的一个问题。

- 布里渊的回答是：生命机体的熵含量是一个毫无意义的概念。
- 要计算一个系统的熵，就要能以可逆的方式把它创造出来或破坏它，而这都是不可能的。
- 因为出生和死亡都是不可逆过程。
- 薛定谔指出，我们不可能用物理定律去完全解释生命物质，这是因为生命物质的构造同迄今物理实验过程中的任何东西都不一样。
- 为此，我们必须去发现在生命物质中占支配地位的新的物理学规律。



自由能与吉布斯函数

- $F=U-TS$
- $G=U-TS+pV$

亥姆霍兹能、吉布斯能

Helmholtz free energy

封闭系: $dU = \delta Q - \delta W$

Clausius不等式: $\delta Q \leq TdS$

$TdS - dU \geq \delta W$

恒温: $d(TS) - dU \geq \delta W$

$-d(U - TS) \geq \delta W$

定义: $F \equiv U - TS$

恒温封闭系: $-dF \geq \delta W$

principle of minimization of Helmholtz energy

封闭系, 恒温恒容, 不作**非体积功**, F 减少的过程为自发, 进行到 $\Delta F = 0$, 达到平衡态。

Gibbs free energy:

封闭系: $TdS - dU \geq \delta W$

$TdS - dU \geq PdV + \delta W'$

恒温恒压:

$P=P, TdS=d(TS)$

$-d(U+PV-TS) \geq \delta W'$

$-d(H-TS) \geq \delta W'$

定义: $G \equiv H - TS$



J.W.Gibbs (美国数学、物理学家, 1839-1903)

恒温恒压封闭系: $-dG \geq \delta W'$

principle of minimization of Gibbs energy

封闭系, 恒温恒压, 不作非体积功, G 减少的过程
为自发, 进行到 $\Delta G = 0$ 达到平衡态。

