

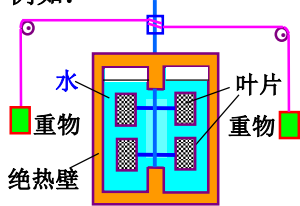


**本章目录**

- § 11.1 自然过程的方向
- § 11.2 热力学第二定律
- § 11.3 过程的可逆性
- § 11.4 卡诺定理
- § 11.5 热二定律的微观意义
- § 11.6 热力学第二定律的统计意义
- § 11.7 玻耳兹曼熵公式
- § 11.8 克劳修斯熵公式
- § 11.9 熵增加原理
- △ § 11.10 温熵图
- △ § 11.11 熵与能量退降

**§ 11.1 自然过程的方向**

符合热一律的过程，不一定能在自然界发生，例如：



重物下落，功全部转化成热而不产生其他变化，可自然进行。

水冷却使叶片旋转，从而提升重物，则不可能自然进行。

**焦耳热功当量实验**

**1. 功热转换的方向性**

功 → 热 可自动进行 (如摩擦生热、焦耳实验)  
 热 → 功 不可自动进行 (如焦耳实验)

“热自动地转换为功的过程不可能发生”，  
 “通过摩擦而使功变热的过程是不可逆的”，  
 “其唯一效果 (指不引起其它变化) 是  
 一定量的内能(热)全部转变为机械能(功)的过程是不可能发生的”。


例如：  
 理气等温膨胀：{ 把热全部变成了功，  
 但伴随了其它变化(体积膨胀)。

热机：{ 把热转变成了功，  
 但有其它变化(热量从高温热源传给了低温热源)。

**热机演示：**  
 叶片热机  
 热磁轮热机  
 史特林热机  
 记忆合金热机  
 声驻波空气热机

观察与思考：以上热机是否单热源热机？

**【演示实验】记忆合金热机**



清华大学出版社

我国古代与热有关的发明：  
隋唐走马灯与宋代仙音灯

走马灯模型

宋（公元960--1279）

此模型据南宋 范成大

《南湖诗集·上元节物诗》

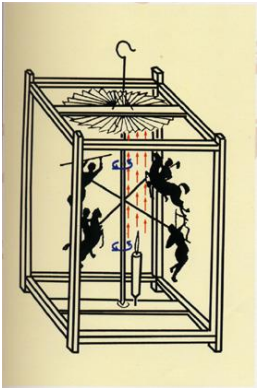
制造



7

走马灯  
结构和传动  
原理示意图

从原理上看  
走马灯是现代燃气轮机的始祖



8

仙音烛

宋代的「仙音烛」与走马灯的发明相类似。仙音烛大概是一个高层蜡烛台，内装有各种小巧玲珑的玩器，其间必装有似走马灯一样的轮轴、叶轮、铁丝。烛火燃烧时，铁丝拨动轻巧玲珑玩物，发出叮哨响声。烛火灭，就没有热气流推动叶轮旋轴，于是音响停止。

9

2.热传导的方向性

热量可以自动地从高温物体传向低温物体，但相反的过程却不能发生(请各位同学举例说明)。

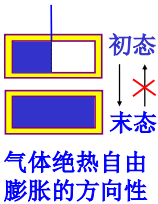
“热量不可能自动地  
从低温物体传向高温物体”。

“其唯一效果是热量  
从低温物体传向高温物体的过程  
是不可能发生的”。

10

3.气体绝热自由膨胀的方向性

在绝热容器中的隔板被抽去的瞬间，分子都聚在左半部(这是一种非平衡态，因为容器内各处压强或密度不尽相同)，此后分子将自动膨胀充满整个容器，最后达到平衡态。



(注意：这是一种非准静态过程)

“气体向真空中绝热自由膨胀的过程是不可逆的”

11

一些自然过程的方向：

过程的唯一效果			能否发生
热功转换	功	全部 → 热	√
	热	全部 → 功	×
热传导	高温	热量 → 低温	√
	低温	热量 → 高温	×
气体扩散	分离	→ 混合	√
	混合	→ 分离	×

12

## § 11.2 热力学第二定律

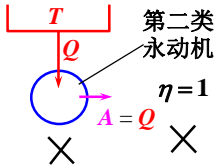
热力学第二定律是关于自然过程方向的一条基本的、普遍的定律。

### 一. 热力学第二定律的两种表述

#### 1. 开氏表述 (Kelvin, 1851)



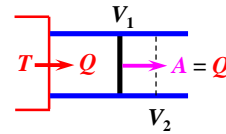
其唯一效果是热量全部转变为功的过程是不可能的。



13

思考

热量全部转变为功的过程是不可能的吗？



上述过程是否违反热力学第二定律？

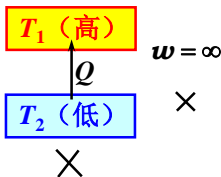
其它效果，体积膨胀了

14

#### 2. 克氏表述 (Clausius, 1850)



热量不能自动地从低温物体传向高温物体



15

热量不能从低温物体传向高温物体？

能！空调

热量不能自动地从低温物体传向高温物体

16

### 二. 两种表述的等价性

1. 若克氏表述成立，则开氏表述亦成立。
2. 若开氏表述成立，则克氏表述也成立。

A是B的充分条件

若A则B  $\Rightarrow$  非B则非A

A是B的充分必要条件

若A则B  $\Rightarrow$  非B则非A

若B则A  $\Rightarrow$  非A则非B

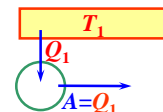
17

### 两种表述的等价性证明

1. 若克氏表述成立，则开氏表述亦成立。
2. 若开氏表述成立，则克氏表述也成立。

用反证法证明命题 1：

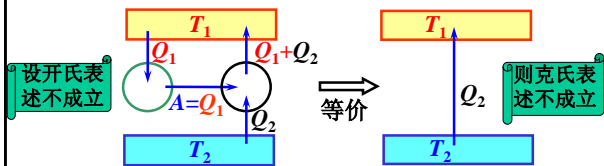
设开氏表述不成立，即存在单热源热机，所吸热量全部用来做功而不产生其它影响：



可用此热机输出的功去推动一部制冷机工作，

18

制冷机的高温热源就选为单热源热机的热源：



这样，单热源热机与制冷机联合工作，其唯一效果是将热量从低温热源传向了高温热源，则克氏表述不成立。

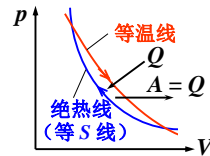
∴ 若克氏表述成立，则开氏表述亦成立。

若开氏表述成立，则克氏表述也成立(自证)

19

[例] 试证明在  $p-V$  图上任意物质的一条等温线和一条绝热线不能相交两次。

证：用反证法，设等温线和绝热线能相交两次。

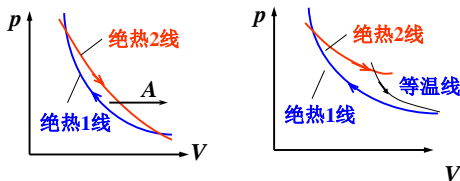


则如图示，可构成一个单热源热机，从而违反热力学第二定律的开氏表述，故假设不成立。

20

[例] 试证明在  $p-V$  图上任意物质的两条绝热线不能相交。（自己证明）

证：用反证法，



假如相交两点

假如相交一点

21

### § 11.3 过程的可逆性

#### 一、可逆过程 (reversible process) 与不可逆过程 (irreversible process)

系统从一个状态出发，经过某一过程达到另一状态，如果存在另一过程，它能使系统和外界完全复原，即系统回到原来的状态，同时消除了系统对外界引起的一切影响，则原来的过程称为可逆过程。

反之，如果用任何方法都不能使系统和外界完全复原，则原来的过程称为不可逆过程。

只有理想的无耗散的准静态过程，才是可逆过程。

22

可逆过程例1：气体无摩擦、准静态压缩。

绝热壁，无摩擦



压强差保持无限小

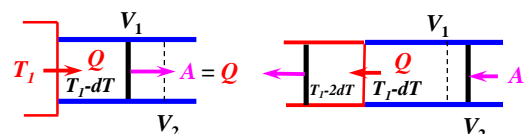
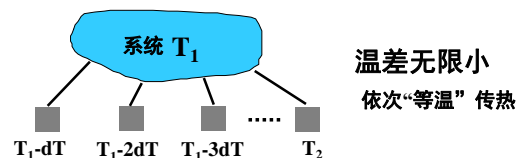
$$pV^\gamma = C$$

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$$

$$\text{绝热功 } A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{p_1 V_1^\gamma}{V^\gamma} dV = \frac{1}{\gamma-1} [p_1 V_1 - p_2 V_2]$$

23

可逆过程例2：准静态传热

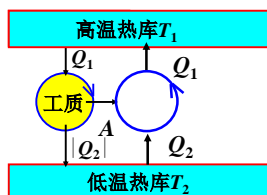


24

### 可逆过程例3：卡诺循环。

工质和热库——等温传热；

工质做功全部为有用功——无摩擦。



25

### 不可逆过程 (irreversible process) :

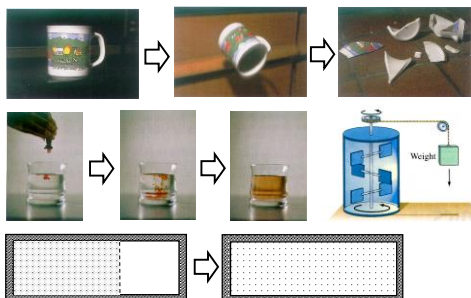
其结果不能完全被消除的过程。例如：  
摩擦生热，有限温差热传导，气体自由膨胀...

“一切与热现象有关的实际宏观过程都是不可逆的”

(均涉及热功转换或热传导)

26

### 不可逆过程



27

### 实例：生命过程是不可逆的

出生 → 童年 → 少年 → 青年 →  
中年 → 老年 → 八宝山 不可逆！

### 流行歌曲《涛声依旧》：

“今天的你我怎能重复  
昨天的故事！”

(时间箭头...)



28

### 浣溪沙 苏轼

(游蕲水清泉寺。寺临兰溪，溪水西流。)

山下兰芽短浸溪，松间沙路净无泥，萧萧暮雨子规啼。  
谁道人生无再少？门前流水尚能西，休将白发唱黄鸡！

黄鸡：白居易诗有“黄鸡催晓”句，用以感叹人生易老。

兰芽溪水，沙路无泥，萧萧暮雨中传来杜鹃的啼叫，作者来到一个远离尘世、洁净如洗的地方。这里的“溪水西流”给作者极大的启迪：水尚能西流，人生就不能再次年轻吗——体现了作者不因为年老而消极悲观的态度。通过富含哲理的这句话，全诗体现了作者乐观向上的精神。

29

### 二. 不可逆过程的相互沟通性

#### ●根据热 II 律的开氏表述可知：

功全部转换成热而不产生其它影响的过程是不可逆的。

(否则热全部转换为功而不产生其它影响成立，这就违背了热力学第二律的开氏说法。)

#### ●根据热 II 律的克氏表述可知：

有限温差热传导是不可逆。

#### ●根据开氏、克氏表述的等价性可知：

功热转换的  
不可逆性

相互沟通

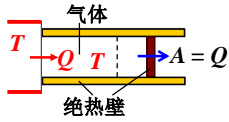
热传导的  
不可逆性

30

实际上，一切不可逆过程都是相互沟通的。

【例】由功热转换的不可逆性导出气体自由膨胀的不可逆性。

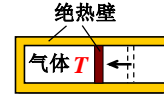
证明：考虑气体的等温膨胀过程：



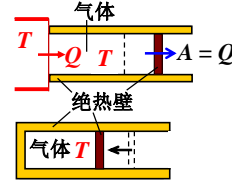
该过程中气体将吸收的热量  $Q$  全部用来对外做功： $A = Q$ ，且后果是体积膨胀。

31

假设气体能够自动收缩：

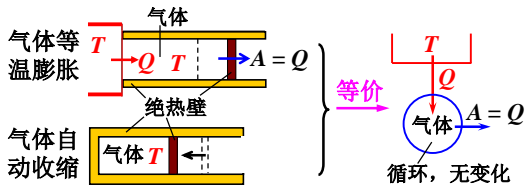


则可以利用自动收缩过程消除等温膨胀过程带来的气体体积膨胀的后果，使系统和外界同时复原：



32

总效果是实现了单热源热机：



违反热 II 律开氏表述

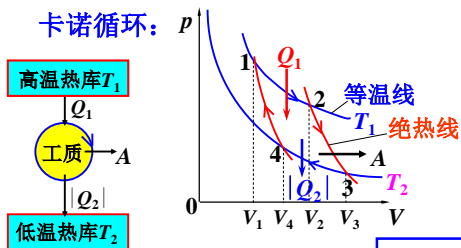
∴ 假设气体能够自动收缩是不成立的。

任何一种不可逆过程的表述，都可作为热力学第二定律的表述！

33

## § 11.4 卡诺定理 (Carnot theorem)

卡诺循环：



理想气体  $\eta_c = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1}$

$\eta_c = 1 - \frac{T_2}{T_1}$

34

## 一. 卡诺定理 (1824)

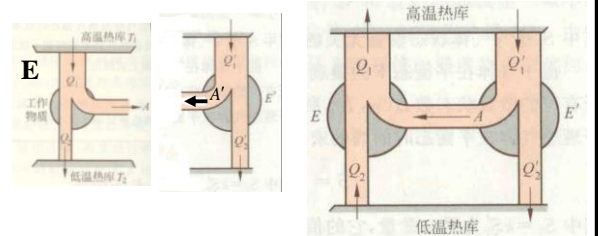
卡诺定理有两条：

1. 工作在相同温度的高、低温热库之间的一切可逆机的效率都相等，与工作物质无关。

$\eta_{\text{可逆}} = \eta_{\text{C理气}} = 1 - T_2/T_1$

(\*证明见书P405 例11.1)

35



$\eta = \frac{A}{Q_1} \quad \eta' = \frac{A'}{Q_1'}$

$Q_1 = Q_2 + A \quad Q_1' = Q_2' + A'$

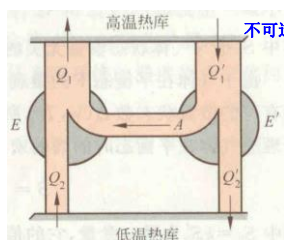
if  $\eta' > \eta$  and make  $A = A'$   
then  $Q_1' < Q_1 \quad Q_2' < Q_2$

让E进行卡诺逆循环  
违背了克氏表述

36

2.工作在相同温度高、低温热库之间的一切不可逆机的效率都不可能大于可逆机的效率。

$$\eta_{\text{不可逆}} > \eta_{\text{可逆}} \text{ (实际上是 } \eta_{\text{不可逆}} < \eta_{\text{可逆}} \text{)}$$



(\*参照书例11.1, 自己证明)

37

## 二. 热力学温标

对图示卡诺热机, 由卡诺定理, 有

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$\text{于是有 } \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

以上关系与测温物质无关, 故测热量比可给出温度比,

$Q_1$ 、 $Q_2$  取绝对值

令水的三相点  $T_3 = 273.16\text{K}$ ,

就可完全确定温度  $T$  — 热力学温标

38

## 三. 任意可逆循环的效率

由卡诺定理可给出任意可逆循环的效率为:

$$\eta \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

其中  $T_1$  — 循环的最高温度

$T_2$  — 循环的最低温度

39

将任意可逆循环分成多个小卡诺循环, 对第

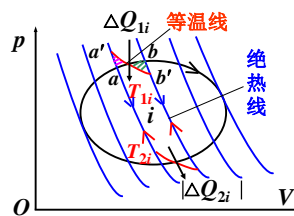
$i$  个卡诺循环, 令:

$$\Delta A_{aa'b'b} = \Delta A_{ab}$$

$$\text{又 } \Delta E_{aa'b'b} = \Delta E_{ab}$$

$$\therefore \Delta Q_{aa'b'b} = \Delta Q_{ab}$$

故  $aa'b'b$  与  $ab$  等价



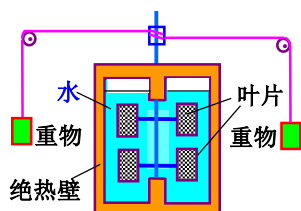
$$\text{对小卡诺循环 } i \text{ 有 } \eta_i = \frac{\Delta A_i}{\Delta Q_{1i}} = \eta_{ic} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$\therefore \eta = \frac{\sum \Delta A_i}{\sum \Delta Q_{1i}} = \frac{\sum \eta_i \Delta Q_{1i}}{\sum \Delta Q_{1i}} \leq (1 - \frac{T_2}{T_1}) \frac{\sum \Delta Q_{1i}}{\sum \Delta Q_{1i}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

40

## § 11.5 热二律的微观意义

### 热功转换



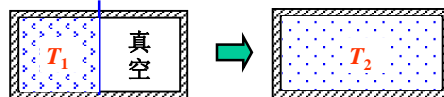
焦耳热功当量实验

大量分子的运动从有序状态向无序状态进行

41

热传导	高温	热量	低温	✓
	低温	热量	高温	×

气体扩散	分离	混合	✓
	混合	分离	×



42



### 1. 功热转换

功  $\rightarrow$  热  
机械能  $\rightarrow$  内能  
有序运动  $\rightarrow$  无序运动

可见，在功热转换的过程中，

自然过程总是沿着使大量分子  
从有序状态向无序状态的方向进行。

43

### 2. 热传导

初态：两物体温度不同，此时尚能按分子的平均动能的大小来区分两物体。

末态：两物体温度相同，此时已不能按分子的平均动能的大小来区分两物体。

这说明，由于热传导，  
大量分子运动的无序性增大了。

44

### 3. 气体绝热自由膨胀

初态：分子占据较小空间

末态：分子占据较大空间，

分子的运动状态（分子的位置分布）更加无序了。

综上所述，  
一切自然过程  
总是沿着无序性增大的方向进行

这就是自然过程方向性亦即热力学第二定律的  
微观意义。

比喻：从守纪律状态  $\rightarrow$  自由散漫状态 可以自动进行，  
而相反的过程却需要加强思想教育、纪律约束。

45

## § 11.6 热二律的统计意义

至此，我们给出了热力学第二定律的相关描述，  
并从微观的角度分析了它的意义。

换句话说，我们从概念上讨论了：  
状态的无序性；  
过程的方向性。

现在要从统计的角度分析它的意义。

1. 微观态与宏观态

2. 热力学概率

3. 热力学第二定律的统计意义

46

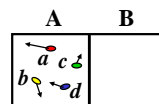
### 一. 微观状态和宏观状态

微观状态：微观上可区分的每一种分布

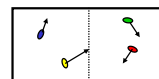
$(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N; \vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_i, \dots, \vec{p}_N)$

玻耳兹曼认为：从微观上看，对于一个系统的状态的宏观描述是非常不完善的，  
系统的同一个宏观状态实际上可能对应于非常非常多的微观状态，而这些微观状态是粗略的宏观描述所不能加以区别的。

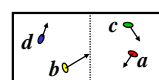
47



以气体自由膨胀为例分析。  
将隔板拉开后：



宏观状态：只表示出 A、B 中各有多少分子：左2、右2

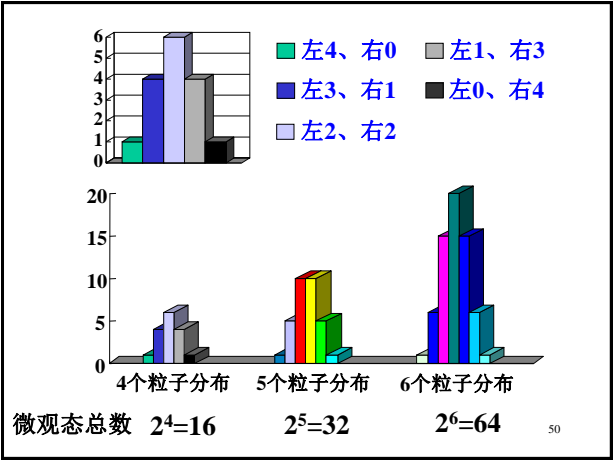


微观状态：表示出 A、B 中各是哪些分子：左db、右ca

48



微观状态（位置）	宏观状态	微观状态数 $\Omega$
	左4、右0	1
	左3、右1	4
	左2、右2	6
	左1、右3	4
	左0、右4	1



对  $N = 10^{23}$  个粒子：

$N = 10^{23}$

$n$   $N-n$

微观态总数  $\Omega_{\text{总}} : 2^N = 2^{10^{23}}$

$\Omega(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!}$

左右分子数相等的宏观态对应的微观态数：

$\Omega_{N/2} = \frac{N!}{(N/2)!(N/2)!}$

应用Stirling 公式得：  $\rightarrow$

$\Omega_{N/2} \approx 2^N = 2^{10^{23}} = \Omega_{\text{总}}$

大数的Stirling 公式：  $\ln M! \approx M \ln M - M$

$\Omega_{N/2} = \frac{N!}{(N/2)!(N/2)!}$

$\ln \Omega_{N/2} = \ln \left[ \frac{N!}{[(N/2)!]^2} \right] = \ln N! - 2 \ln \left( \frac{N}{2} \right)!$

$\approx N \ln N - N - 2 \left[ \frac{N}{2} \ln \left( \frac{N}{2} \right) - \frac{N}{2} \right]$

$= N \ln 2$

$\Omega_{N/2} = 2^N$

二. 等概率原理

对孤立系，各个微观状态出现的概率相等。

微观状态（位置）	宏观状态	微观状态数 $\Omega$	概率
	左4、右0	1	1/16
	左3、右1	4	4/16
	左2、右2	6	6/16
	左1、右3	4	4/16
	左0、右4	1	1/16

微观态数大的宏观态出现的概率大

$N$

全部分子自动收缩到左边的宏观态出现的概率是多少？

若  $N=100$ ,  $\Omega_{\text{总}} = 2^{100} \approx 10^{30}$

自动收缩（左100，右0）的概率为  $10^{-30}$ 。

若  $N=10^{23}$ ,  $\Omega_{\text{总}} = 2^{10^{23}}$

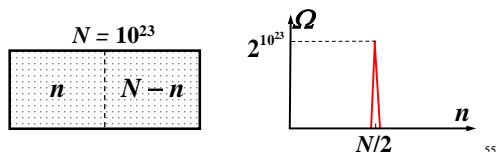
自动收缩（左  $10^{23}$ ，右0）的概率  $= \frac{1}{2^{10^{23}}} \approx 0$

全部分子自动收缩到左边的宏观态虽然原则上可以出现，但实际上能观测到吗？

### 三. 热力学概率 (thermodynamics probability)

任一宏观态所对应的微观态数称为该宏观态的热力学概率  $\Omega$ 。

- ▲ 热力学概率是系统无序度的度量;
- ▲ 平衡态 — 热力学概率取值最大的宏观态;
- ▲ 与平衡态的微小偏离 — 涨落, 始终存在。



55

### 四. 热力学第二定律的统计意义

平衡态  $\Omega_{\text{平}} = \Omega_{\text{max}}$  — 最概然态

非平衡态  $\Omega_{\text{非}} < \Omega_{\text{平}}$

非平衡态自发地向平衡态过渡的过程, 也是热力学概率向最大值增大的过程。

“一个孤立系统其内部自发进行的过程, 总是由热力学概率小的宏观态向热力学概率大的宏观态过渡” — 热 II 律的统计意义

热 II 律是统计规律, 只适用于大量分子的系统。

56

### § 11.7 玻耳兹曼熵公式 Equation of entropy

热力学概率  $\Omega$  很大, 1877年玻耳兹曼用熵S表示

$$S \propto \ln \Omega$$

1900年, 普朗克引进比例系数

$$S = k_B \ln \Omega \quad \text{玻耳兹曼公式} \quad k_B \quad \text{玻耳兹曼常数}$$

该公式是物理学中最重要的公式之一。

熵是状态量

57

孤立系统进行的过程  $\Omega \uparrow$ , 同时  $S \uparrow$ ,

$\therefore S$  与  $\Omega$  必有联系。

设  $S = f(\Omega)$ , 由  $S$  的可加性求  $f$  的函数形式:

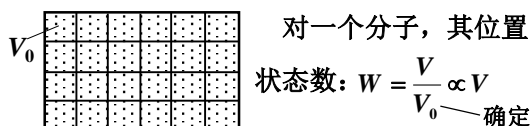
$$\begin{array}{l} 1 \quad [S_1, \Omega_1] \\ 2 \quad [S_2, \Omega_2] \end{array} \xrightarrow{1+2} [S, \Omega] \quad \begin{array}{l} S = S_1 + S_2 \\ \Omega = \Omega_1 \times \Omega_2 \end{array}$$

1、2彼此独立

$\therefore$  应有:  $f(\Omega) \propto \ln \Omega$ , 令:  $S = a \ln \Omega$ ,

可用理气等温膨胀定常量  $a$  (不失普遍性):

58



$N$ 个分子的位置状态数:  $\Omega = W^N \propto V^N$

等 $T$ 膨胀  $V_1 \rightarrow V_2$ :  $S_2 - S_1 = a \ln \Omega_2 - a \ln \Omega_1$

$$= a \ln \frac{\Omega_2}{\Omega_1} = a \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^N$$

$$= Na \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (1) \quad \square$$

(与速度有关的微观状态数在等温膨胀中不变)

59

由理气的熵公式  $S_2 - S_1 = \nu C_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}$   
知等温过程熵增量为:  $S_2 - S_1 = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (2)$

(1)、(2) 比较, 有:

$$Na = \nu R \rightarrow a = \frac{\nu R}{N} = \frac{\nu R}{\nu N_A} = k$$

$\therefore S = k \ln \Omega$  — 玻耳兹曼熵公式



1877年玻耳兹曼提出了  $S \propto \ln \Omega$ 。

1900年普朗克引进了比例系数  $k$ 。

该公式是物理学中最重要的公式之一。

60

热力学第二定律是个统计规律，它只适用于大量分子的系统。

对于不可逆过程，例如：

功→热：有序运动→热运动  
热传导：速度分布无序性增加  
自由膨胀：空间分布无序性增加

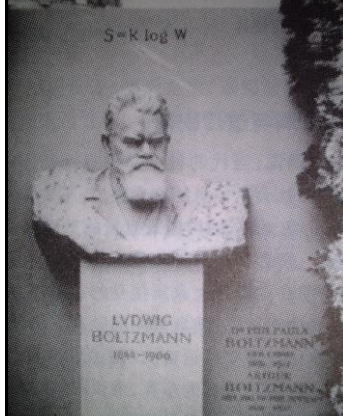
熵增加

$\Omega \uparrow \rightarrow \text{无序} \uparrow$   
 $\Omega \uparrow \rightarrow S \uparrow$

熵是系统无序性的度量

61

### 玻耳兹曼墓碑上的熵关系式



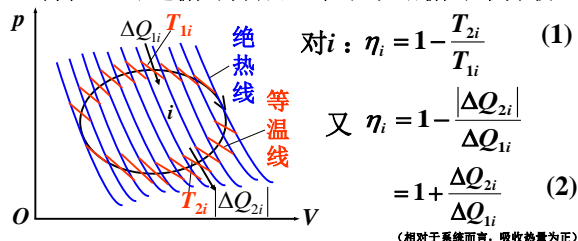
玻耳兹曼墓碑在奥地利维也纳的中央墓地，墓碑上没有墓志铭，只有一个熵的公式，其中的W即为热力学概率 $\Omega$ ， $\log$ 即为 $\log_e = \ln$ 。

62

## § 11.8 克劳修斯熵公式

### 一. 克劳修斯等式 (Clausius equality)

将任意可逆循环分成  $n$  个小卡诺循环来分析



$$\text{对 } i: \eta_i = 1 - \frac{T_{2i}}{T_{1i}} \quad (1)$$

$$\text{又 } \eta_i = 1 - \frac{|\Delta Q_{2i}|}{\Delta Q_{1i}} = 1 + \frac{\Delta Q_{2i}}{\Delta Q_{1i}} \quad (2)$$

(相对于系统而言，吸收热量为正)

$$\text{由(1)(2)有 } \frac{\Delta Q_{1i}}{T_{1i}} + \frac{\Delta Q_{2i}}{T_{2i}} = 0$$

63

$$\text{循环: } \sum_{i=1}^n \left( \frac{\Delta Q_{1i}}{T_{1i}} + \frac{\Delta Q_{2i}}{T_{2i}} \right) = 0 \Rightarrow \sum_{j=1}^{2n} \frac{\Delta Q_j}{T_j} = 0$$

$$n \rightarrow \infty: \Delta Q_j \rightarrow dQ, T_j \rightarrow T, \sum \rightarrow \oint$$

$$\therefore \oint_R \frac{dQ}{T} = 0 \quad \text{— 克劳修斯等式}$$

$R$  — 可逆 (reversible)

$\frac{dQ}{T}$  — 热温比

64

### 二. 熵 (entropy) $S$

$$\oint_R \frac{dQ}{T} = 0 \Rightarrow \text{存在一个与过程 (积分路径) 无关的状态量}$$

$$\oint_R \frac{dQ}{T} = 0 \Rightarrow \int_{R_1}^{(2)} \frac{dQ}{T} + \int_{R_2}^{(1)} \frac{dQ}{T} = 0$$

$$\int_{R_1}^{(2)} \frac{dQ}{T} = \int_{R_2}^{(1)} \frac{dQ}{T} = \int_R \frac{dQ}{T} \stackrel{\text{令}}{=} S_2 - S_1 = \Delta S$$

$S$  称为“熵”，单位：J/K (SI)

可逆过程

65

对于可逆的元过程，有：

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

$$\rightarrow T dS = dQ$$

热力学第一和第二定律综合的数学表示式：

$$T dS = dE + dA \quad (\text{可逆过程})$$

可逆绝热过程  $dS = 0$  — 等熵过程

66

绝热刚性壁 隔板 真空

$T_1$   $T_2$

$T dS = dE + \bar{d}A$

上式成立吗？

67

### 三. 理想气体的熵公式

理想气体

$$T dS = dE + p dV$$

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

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

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

设  $C_{V,m} = \text{Const.}$

$S_2 - S_1 = \nu C_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}$

则

或  $S_{(T,V)} = \nu C_{V,m} \ln T/T_0 + \nu R \ln V/V_0 + S_0$

状态量

温度熵

体积熵

68

$S_2 - S_1 = \nu C_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}$

$S_{(T,V)} = \nu C_{V,m} \ln T/T_0 + \nu R \ln V/V_0 + S_0$

$S_{(T,P)} = ? \quad S_{(P,V)} = ? \quad (\text{自己求出})$

69

### 四. 玻耳兹曼和克劳修斯熵公式的一致性

$S = k_B \ln \Omega$

$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{(1)}^{(2)} \frac{\bar{d}Q}{T}$

P408用玻耳兹曼公式证明了理气熵公式

理想气体  $S_{(T,V)} = \underbrace{\nu C_{V,m} \ln T/T_0}_{\text{速度熵}} + \underbrace{\nu R \ln V/V_0}_{\text{位形熵}} + S_0$

$V \uparrow \rightarrow$  空间分布无序性  $\uparrow \rightarrow S \uparrow$  (位形熵  $\uparrow$ )

$T \uparrow \rightarrow$  速度分布无序性  $\uparrow \rightarrow S \uparrow$  (速度熵  $\uparrow$ )

从  $S = k \ln \Omega$  来看, 孤立系统  $S \uparrow$  是个概率问题。

70

对熵的本质的这一认识, 现在已远远超出了分子运动的领域, 它适用于任何做无序运动的大量粒子系统。甚至对大量无序出现的事件(如信息)的研究, 也应用了熵的概念。

熵与信息:

信息量  $\uparrow \rightarrow$  系统确定性  $\uparrow \rightarrow$  系统无序程度  $\downarrow \rightarrow S \downarrow$

∴ 信息可转化为负熵 —— 信息的负熵原理

也可以说, 熵是对系统无知程度的度量。

71

### 五. 熵的计算举例

▲ 熵是状态的函数, 当系统从初态至末态时, 不管经历了什么过程, 也不管过程是否可逆, 熵的变化总是一定的, 它只决定于始、末态。

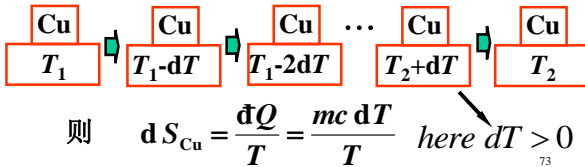
因此当给定了系统的始、末状态而求熵变时, 可以任选(或说拟定)一个可逆过程来计算。

▲ 计算熵变的步骤如下:

- (1) 选定系统
- (2) 确定状态 (始、末态及其参量)
- (3) 拟定可逆过程连接始、末态

72

[例1]已知: Cu块:  $m, T_1$ , 比热  $c$  (常量)  
 水:  $T_2$  (恒温)  $< T_1$   
 Cu ↓ 水 → 平衡 (该过程可逆吗?)  
 求:  $\Delta S_{\text{Cu}}, \Delta S_{\text{水}}, \Delta S_{\text{总}}$   
 解: 设计一个准静态降温 (可逆) 过程:



$$\Delta S_{\text{Cu}} = \int_{T_1}^{T_2} mc \frac{dT}{T} = mc \ln \frac{T_2}{T_1} < 0$$

$$\text{水恒温吸热: } \Delta S_{\text{水}} = \frac{Q_{\text{吸}}}{T_2} = \frac{mc(T_1 - T_2)}{T_2} > 0$$

$$\Delta S_{\text{总}} = \Delta S_{\text{水}} + \Delta S_{\text{Cu}} = mc \left( \frac{T_1}{T_2} - 1 - \ln \frac{T_1}{T_2} \right) > 0 \text{ (自己证)}$$

$$e^{\left(\frac{T_1}{T_2} - 1\right)} = e^{\left(\frac{T_1 - T_2}{T_2}\right)} = 1 + \frac{T_1 - T_2}{T_2} + \frac{1}{2} \left( \frac{T_1 - T_2}{T_2} \right)^2 + \frac{1}{6} \left( \frac{T_1 - T_2}{T_2} \right)^3 + \dots$$

$$> 1 + \frac{T_1 - T_2}{T_2} = \frac{T_1}{T_2} \Rightarrow \frac{T_1}{T_2} - 1 > \ln \frac{T_1}{T_2}$$

74

[例2]已知: 1mol 理想气体经绝热自由膨胀体积加倍  
 求: 该过程理想气体熵的变化  $\Delta S = ?$

解: 理想气体经绝热自由膨胀温度不变,

故由理想气体熵公式有

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

或设计等温膨胀过程

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_1^2 \frac{pdV}{T} = \int_{V_1}^{V_2} R \frac{dV}{V} = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

75

## § 11.9 熵增加原理

前节[例1][例2]都是不可逆过程, 系统总的熵都是增加的, 这并非偶然, 而是由熵的一个基本定理——熵增加原理所决定的。

### 一. 克劳修斯不等式 (Clausius inequality)

对可逆过程有  $\oint \frac{dQ}{T} = 0$ , 不可逆过程如何?

对两热库 ( $T_1, T_2$ ) 的不可逆热机:

$$\text{由卡诺定理 } \eta_{\text{不可逆}} < \eta_{\text{可逆}} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad \left. \vphantom{\begin{array}{l} \eta_{\text{不可逆}} < \eta_{\text{可逆}} \\ \eta_{\text{不可逆}} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} \end{array}} \right\} \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0$$

$$\text{由定义 } \eta_{\text{不可逆}} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$$

76

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0 \xrightarrow{\text{改写}} \sum_{i=1}^2 \frac{Q_i}{T_i} < 0 \text{ (} T_i \text{ 为热库温度)}$$

对任意不可逆循环不能像可逆循环那样分成  $n$  个小卡诺逆循环来处理, 但可以证明 (赵凯华, 罗蔚茵 “热学” P190-192) 有:

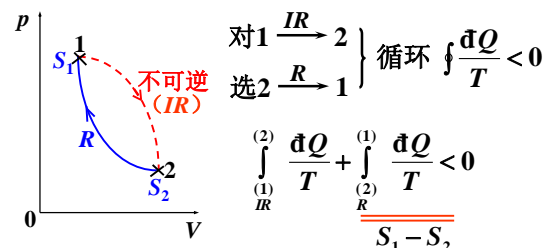
$$\oint_{\text{IR}} \frac{dQ}{T} < 0 \quad \text{—— 克劳修斯不等式}$$

式中  $T$  为热库温度

$$\text{对一般的循环有 } \oint \frac{dQ}{T} \leq 0 \text{ (} R \text{ 取 “=”)}$$

77

### 二. 熵增加原理 (principle of entropy increase)



$$\therefore S_2 - S_1 > \int_{(1)}^{(2)} \frac{dQ}{T}, \text{ 元过程 } dS > \left( \frac{dQ}{T} \right)_{\text{IR}}$$

78

$$dS > \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_{ir}$$

不可逆绝热过程有:  $\Delta S = S_2 - S_1 > 0$

孤立系统中进行的过程必然是绝热的, 因此

对孤立系统中进行的过程有  $\Delta S \geq 0$  (R取“=”)

或者说“孤立系统内的一切过程熵不会减少”

$$S = k_B \ln \Omega \quad \text{——熵增加原理}$$

孤立系统由非平衡态向平衡态过渡时  $S \uparrow$ ,  
最终的平衡态一定是  $S = S_{\max}$  的状态。

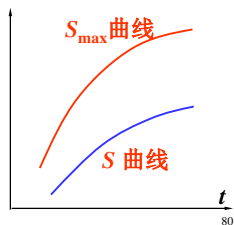
熵给出了孤立系统中过程进行的方向和限度。  
熵增加原理是热力学第二定律的数学表示。<sup>79</sup>

关于“热寂说”(略)

一种批驳“热寂说”的观点:

“热寂说”把宇宙看作是“静态的”,  
它有一个确定的最大熵, 这是不对的。

从现代的宇宙论看,  $S$   
宇宙是在不断膨胀的,  
因而它的“最大熵”  
也是在不断增大的。  
不会达到热平衡态。



[例] 一热机低温热库恒温  $T_0$ , 高温物体质量  
为  $m$ 、定压比热  $c_p$  为常量、初始温度为  $T_1$ 。

求: 该热机输出的最大功  $A_{\max}$ 。

解: 高温物体  $T_1 \rightarrow T_0$  时, 热机就不能工作了

低温热库:  $\Delta S_0 = \frac{Q_0}{T_0}$  ( $Q_0$  是热库吸的热)

物体: 设计一可逆定压降温过程由  $T_1 \rightarrow T_0$

$$\Delta S_{\text{物}} = \int_{T_1}^{T_0} \frac{mc_p dT}{T} = mc_p \ln \frac{T_0}{T_1} < 0$$

工质:  $\Delta S_{\text{工}} = 0$  (循环工作)

81

(低温热库+物体+工质) 为绝热系统,

$$\text{由熵增加原理应有 } \frac{Q_0}{T_0} + mc_p \ln \frac{T_0}{T_1} \geq 0 \quad (1)$$

$$\text{由热力学第一定律有 } Q_0 = mc_p(T_1 - T_0) - A \quad (2)$$

$$\text{②代入①式, 有 } mc_p \frac{T_1 - T_0}{T_0} - \frac{A}{T_0} + mc_p \ln \frac{T_0}{T_1} \geq 0$$

$$\text{经整理得 } A \leq mc_p(T_1 - T_0) - mc_p T_0 \ln \frac{T_1}{T_0}$$

$$\therefore A_{\max} = mc_p(T_1 - T_0) - mc_p T_0 \ln \frac{T_1}{T_0}$$

82

[Solution 2] 一热机低温热库恒温  $T_0$ , 高温物体质量

为  $m$ 、定压比热  $c_p$  为常量、初始温度为  $T_1$ 。

求: 该热机输出的最大功  $A_{\max}$ 。

卡诺热机的效率最高

某时刻, 高温物体  $T$ , 温度变化  $dT$ , 放热  $dQ$

$$dQ = -mc_p dT$$

$$\text{输出功 } dA \quad dA = \eta dQ = \left(1 - \frac{T_0}{T}\right)(-mc_p dT)$$

$$A = \int_{T_1}^{T_0} dA = \int_{T_1}^{T_0} \left(1 - \frac{T_0}{T}\right)(-mc_p dT) = mc_p(T_1 - T_0) - mc_p T_0 \ln \frac{T_1}{T_0}$$

83

### △ § 11.10 温熵图

工程上常用温熵图 ( $T-S$  曲线) 反映一些  
过程中的状态参量关系, 它示热方便——

$$Q = \int T dS$$

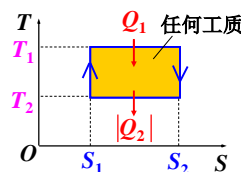
对卡诺循环:

$$Q_1 = T_1(S_2 - S_1)$$

$$|Q_2| = T_2(S_2 - S_1)$$

$$\eta_c = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

显然与工作物质无关

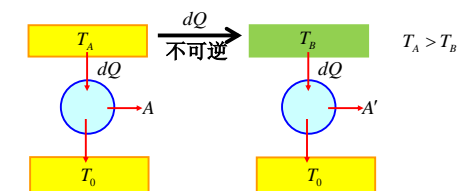


卡诺循环的温熵图

84

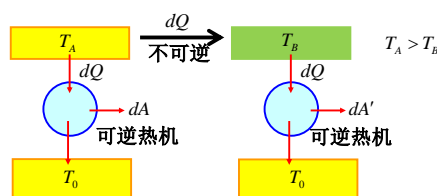
## △ § 11.11 熵与能量退降

不可逆过程中总会有某些能量从**能作功**的形式变为**不能作功**的形式，这叫**能量退降**。



$T_0$  可能找到的最低温热库

85



$$dQ \text{ 从 } T_A \text{ 到 } T_B \text{ 熵增为 } \Delta S = \frac{dQ}{T_B} - \frac{dQ}{T_A} = dQ \left( \frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_A} \right)$$

$$\text{最大功} \quad dA = dQ \left( 1 - \frac{T_0}{T_A} \right) \quad dA' = dQ \left( 1 - \frac{T_0}{T_B} \right)$$

$$\text{最大功减少量} \quad E_d = dA - dA' = dQ \left( \frac{T_0}{T_B} - \frac{T_0}{T_A} \right) = T_0 dQ \left( \frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_A} \right) = T_0 \Delta S$$

86

不可逆过程中总会有某些能量从**能作功**的形式变为**不能作功**的形式，这叫**能量退降**。

$$E_d = dA - dA' = dQ \left( \frac{T_0}{T_B} - \frac{T_0}{T_A} \right) = T_0 dQ \left( \frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_A} \right) = T_0 \Delta S$$

$\Delta S$  是不可逆过程中熵的增加，它正比于能量的退降。

所以，**熵增是能量退降的量度**。

87

## 【例1】功热转换的能量退降

设功  $A$  变成了热源  $T$  的热量  $Q$ ，

$$\text{熵变} \quad \Delta S = Q/T = A/T$$

要想再利用热量  $Q$  做功，就必需用热机。

用冷源  $T_0$  和热源  $T$  构成卡诺热机，则使  $Q$  转变的最大功（最大输出功）为：

$$W_{\max} = Q \left( 1 - T_0/T \right) = A \left( 1 - T_0/T \right)$$

$$\text{能量退降: } E_d = A - W_{\max} = T_0 A/T = T_0 \Delta S$$

88

## 【例2】有限温差热传导的能量退降

$$\text{熵变} \quad \Delta S = \Delta Q \left( 1/T_{\text{低}} - 1/T_{\text{高}} \right)$$

可能找到的温度最低( $T_0$ )的热库

$\Delta Q$  在  $T_{\text{高}}$  物体内可转变的能量：

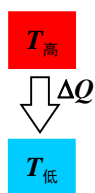
$$W_{\text{高}} = \Delta Q \left( 1 - T_0/T_{\text{高}} \right)$$

$\Delta Q$  在  $T_{\text{低}}$  物体内可转变的能量：

$$W_{\text{低}} = \Delta Q \left( 1 - T_0/T_{\text{低}} \right)$$

$$\text{能量退降: } E_d = W_{\text{高}} - W_{\text{低}} = T_0 \Delta S$$

89



能量退降是热 II 律的结果，是自然过程由有序走向无序的不可逆性的结果。

我们看到一个**由有序走向无序的世界**，  
(退降，克劳修斯 — 热寂说)

但是，我们也看到一个**由无序向有序的、自组织的、丰富多彩、生气勃勃的世界**。

(进化，达尔文 — 进化论)

这不违反热 II 律：**宇宙无限大，自然界不是孤立体系 — 熵增加原理不成立！**

90



**自组织现象:**在一定外界条件下,系统内部自发地由无序变为有序的现象。  
这种演化过程叫**自组织过程**。

▲无生命界:

◆六角形的雪花;

◆鱼鳞状的云;



▲生物界

◆蛋白质大分子链由二十种类型的成千万个氨基酸分子按一定的规律排列而成。

大脑是150亿个神经细胞有规律排列组成的极精密极有序的系统。假定这种排列是随机形成的,而且每一种排列有相等的概率,那么即使每秒进行100次排列,也要经过 $10^{109}$ 亿年才能出现一次特定的排列。而地球年龄才几十亿年!

所以,大脑神经细胞的这种有组织的排列绝不是随机形成的。

有生命界和无生命界都有自组织现象。

自组织现象与热力学第二定律

从有序  $\Rightarrow$  无序的时间箭头不一致

92

时间  
箭头

热力学:孤立系 —— 能量退化

生物学:开放系 —— 物种进化

有序  $\xrightleftharpoons[\text{退化(克劳修斯,熵增)}]{\text{退化(克劳修斯,熵增)}} \rightarrow$  无序

退化(克劳修斯,熵增)

进化(达尔文,熵减)

有生命界和无生命界应该有共同规律可循。

要将它们用物理学规律统一起来,必须抓住孤立系统与开放系统的区别。

93

### 中英文名称对照表

可逆过程 — reversible process

不可逆过程 — irreversible process

卡诺定理 — Carnot theorem

克劳修斯不等式 — Clausius inequality

熵 — entropy

熵增加原理 — principle of entropy increase

热力学概率 — thermodynamics probability



本章结束

94

### 信息与熵

1. 生于2000年的某一天,  $W=365$

2. 生于2000年上半年,  $W=182$

3. 生于2000年的3月,  $W=31$

4. 生于2000年的3月22日,  $W=1$

$$S = k_B \ln W$$

95

什么是信息? 信息的概念既抽象又多变。信息既不是物质,也不是能量。

“组成我们的客观世界,有三大基本要素:除了物质和能量之外,还有信息”。

美国学者、哈佛大学的欧廷格(A.G.Oettinger)对这三大基本要素作了精辟的诠释:“没有物质什么都不存在,没有能量什么都不会发生,没有信息什么都没有意义”。