热力学

通往科学前沿的安全公路

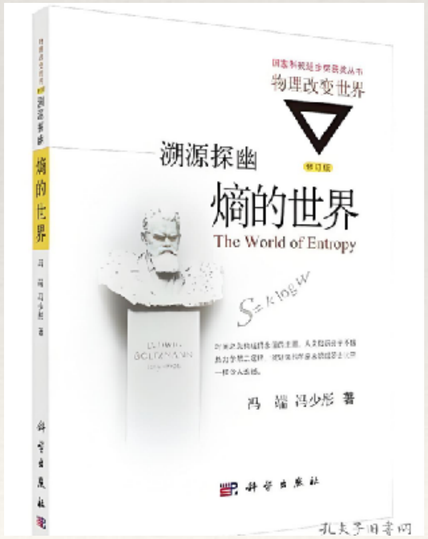
曹杉杉

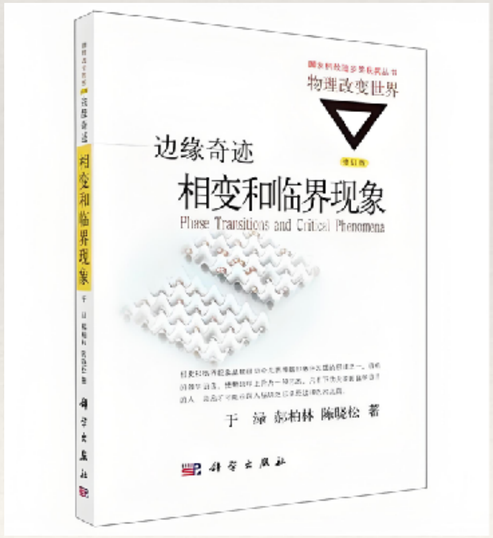
2025年7月30日-31日

主要参考资料

曹则贤，中国科学院2024跨年科学演讲

https://www.bilibili.com/video/BV1NG411B7yP/?spm_id_from=333.337.search-card.all.click&vd_source=8f4f45047281543f4e2e37c0886e3673





学习热学的感受

“不要妄想一遍就能理解热力学的博大精深”

— Joseph Kestin, *A Course in Thermodynamics* (1966)

在问及为什么从不论述热力学时，大宗师索末菲 (A. Sommerfeld) 说：

“热力学是一门很有趣的课。你趟过第一遍，你啥都不懂；你趟过第二遍，你觉得你懂了，但还有那么几点遗漏；你趟过第三遍，你知道你算是不懂它了，不过这回你已经习惯了，心态可以放平了。”

让我们一起趟一趟！

抛砖引玉

- 什么是热学/热力学?
  (thermal physics, thermomechanics, thermodynamics)

- 热学课学过什么内容?

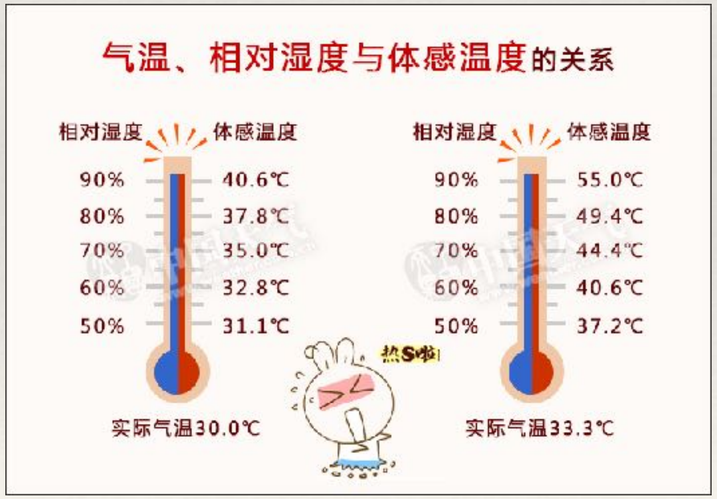
熱學這一門科學起源於人類對於熱與冷現象的本質的追求。由於在有史以前人類已經發明了火，我們可以想像到，追求熱與冷現象的本質的企圖可能是人類最初對自然界法則的追求之一。

—— 王竹溪《热力学》1955

现象 (phenomenon) ⟶ 机理 (mechanism)

什么是冷？什么是热？

冷与热是绝对的吗？



冷与热

伟大的热力学老师
Max Plank (1858-1947)

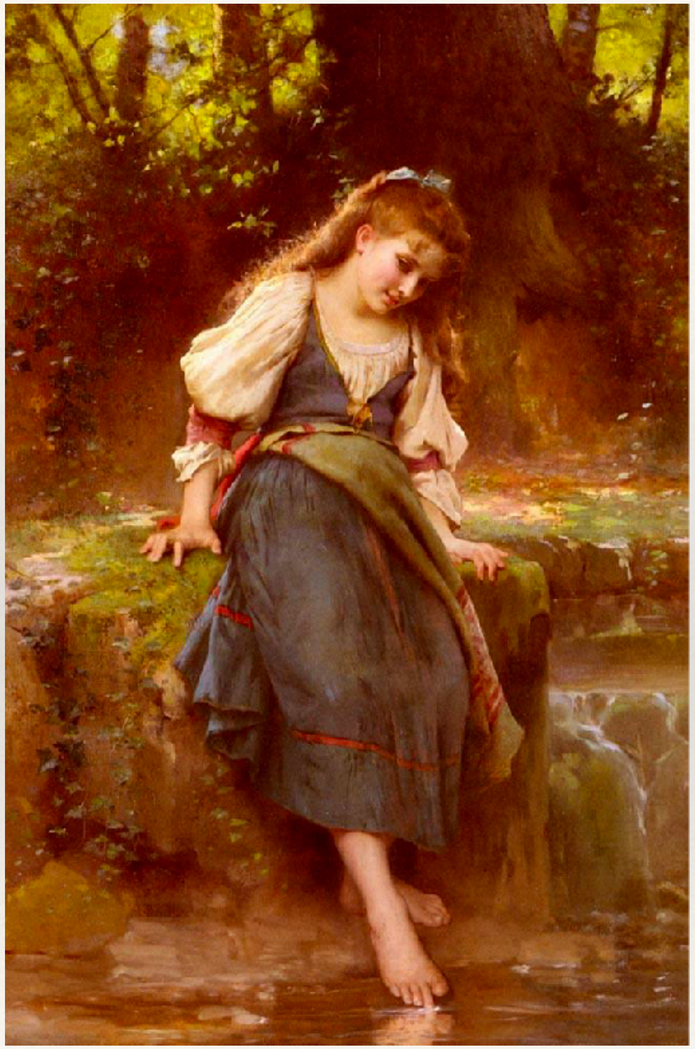
“热”的概念源于人体直接接触物体时，对冷热差异的直接感知。（“热”概念源于感知。）

— 普朗克

Der Begriff “Wärme” entspringt aus derjenigen Sinnesempfindung, die uns bei der direkten Berührung eines Körpers unmittelbaren Aufschluss über den Unterschied zwischen Warm und Kalt liefert.

— Max Planck

如何感知?



Le Miroir de la Nature (自然为镜)
Leon Bazile Perrault (1832-1908)

《春江晚景》—— 苏轼 (1037-1101)

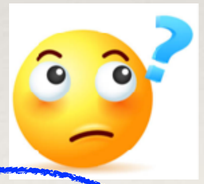
通过什么感知?

如何量化?

棉被有啥用?

被子越厚越暖吗?

冰棍为啥也要盖棉被?



- 棉被不提供热或冷，只是保持热或冷（隔热，隔绝**热量**传递）
- 通过热量传递感知冷与热（速率依赖于环境与物质特性）
- **冷**：热量快速传出体外；**热**：热量难以传出，或热量传入体内

这又是啥?

如何量化冷与热?

< 10ºC	10 ~ 18ºC	18 ~ 28ºC	28 ~ 35ºC	> 35ºC
冷	凉	温	热	燥

- 冷与热并非相反，只是程度不同（不是“-1或1”，而是“0到1”）
- 依赖于人的感知与环境的特性，并非科学的定义
- 需要严格定义描述冷与热的物理量（温度）及其数值（温标）

什么是温度

与“热量”紧密相关

温度取值的标准

小插曲——博大精深的汉字

水与冷热现象

- 两点水，低温：冰、凌、冷、 冻、寒 、凝、凛冽、凄凉、 （雾）凇、凋（零）……
- 三点水，常温或略热：波、浮、溶、泡、滑、淬、滴、涌、泳、汗、滚、汤 ……
- 四点水，高温：热、煎、烹、熏、蒸、熟、熬、煮、烈 ……
- 极高温只能直接用“火”了：燥、炸、烧、焰、燃、炎 ……

* 文字学者多谓四点水来自火苗的形象，曹则贤提出四点水或来自高温滚水的Bénard不稳定性斑图。

热量、温度与温标

什么是热（热量）？

- **光与热**

光与热并不等价，光是热量传递的一种方式（热辐射）

什么是热量?

- 火与热（燃素说）

木炭燃烧，变轻了

燃烧是个燃素（phlogiston）释放的过程

植物生长是吸收燃素的过程

但是……

金属燃烧会变重，且许多不燃烧的化学反应也可伴随吸放热

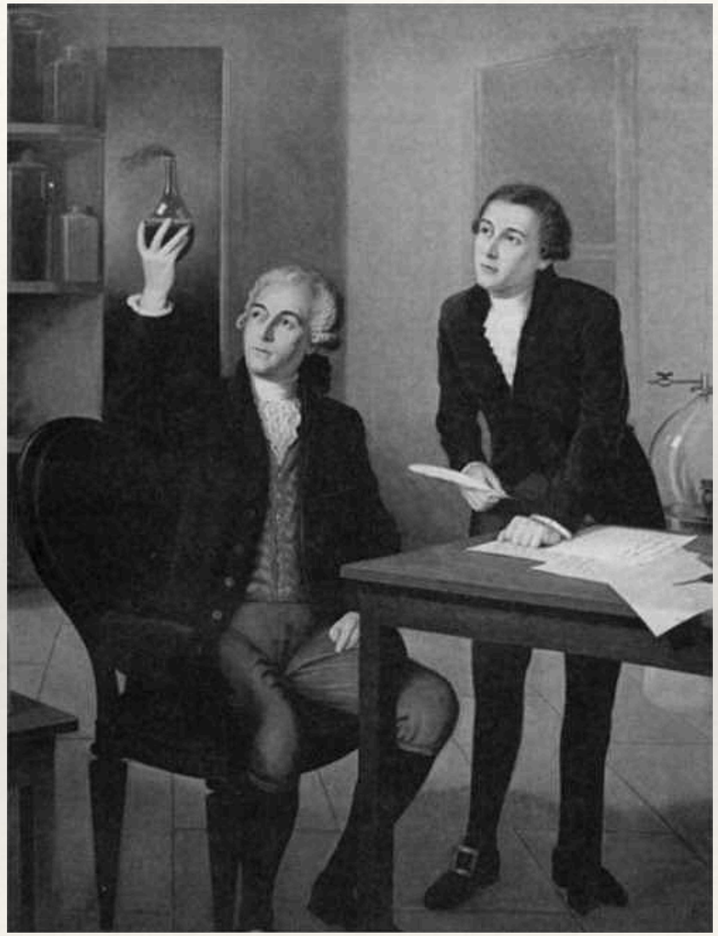
$2\,Mg + O_2 \rightarrow 2\,MgO$ （固体）

不同于 $C + O_2 \rightarrow CO_2$ （气体）

什么是热量?

- **拉瓦锡（Lavoisier）否定燃素说**

  通过对化学反应的反应物和产物称重，得出质量守恒的结论；促进了之后道尔顿对原子概念的提出



- **热质说**（吸收原子论观点）
  - 热是一种坚不可摧的原子构成的气体（gas of indestructible atoms），热质原子（caloric atom），热是物质
  - 不同物质中含有不同量热质，热随热质的转移而转移
  - 可解释化学反应与燃烧中热的释放，冷热物质间的热交换……

什么是热量?

- 拉瓦锡于1794年5月8日，因法国大革命期间的迫害被送上断头台
- 审判拉瓦锡的法官Coffinhal：“共和国不需要学者也不需要化学家！”（不到3个月，Coffinhal在热月政变中被判死刑）
- 拉格朗日：“让这颗头颅落地不过片刻，但要再生一个这样的头颅也许100年都不够。”
- 拉瓦锡妻子玛丽安于1804年嫁Benjamin Thompson（后来的伦福德爵士，Count Rumford），三年后离异

- **对热质说的质疑**

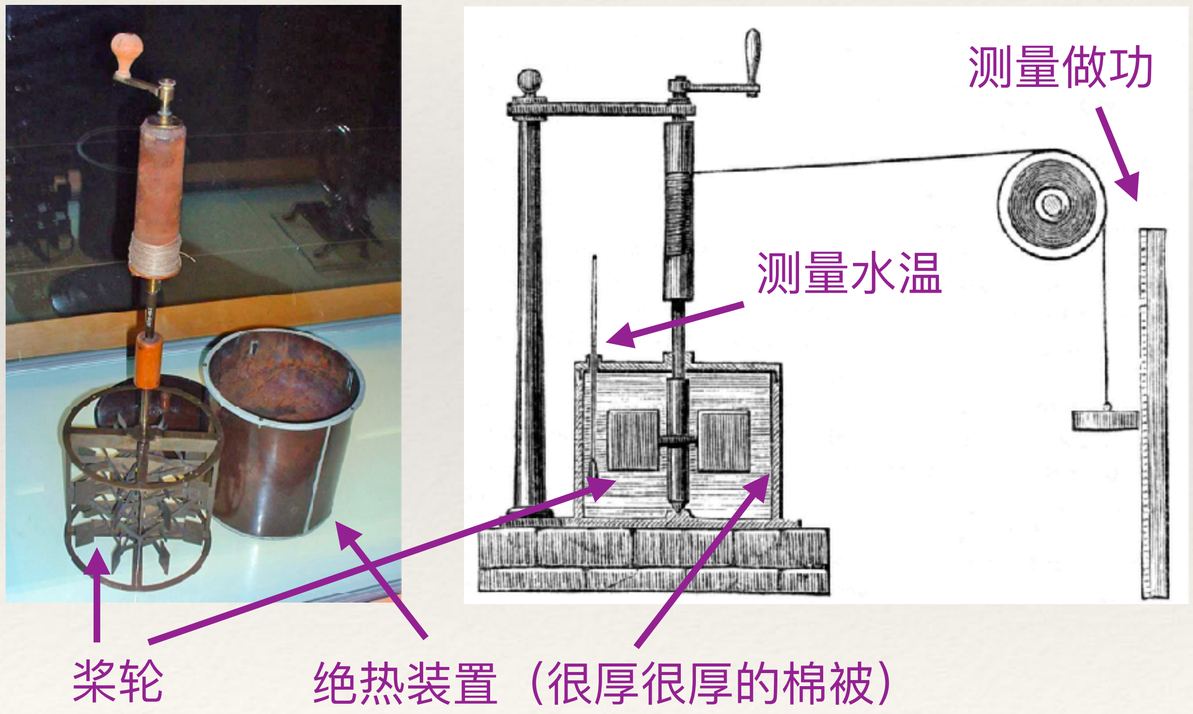
- 伦福德爵士钻大炮（1798）：钻大炮产生的热源源不断，能把水烧开，而大炮的物质是有限的
- Humphry Davy 摩擦冰实验（1799）：摩擦两块冰，熔化；加热（添加热质）过程，热的物质热容应当低，可水的热容大于冰

什么是热量?

- 做功产生热，而经典力学中做功会改变系统能量 → **热是能量流**

  （“流” current 是物理中的重要概念，与守恒量有关，物质/粒子流，能量流，电荷流等）

- **焦尔（Joule）实验**（想法须靠实验来验证）



- 升高特定水温所需做的功恒定！
  - 先借用我们暂未定义的“温度”概念
  - 不依赖做功方式（机械工、电加热）
- 绝热环境下，对系统做的功等于系统某种性质（由温度衡量）的改变

$$U_{\mathrm{f}} - U_{\mathrm{i}} = \Delta U = W$$

内能（系统所有能量之和）

什么是热量?

- 绝热系统：$\Delta U = W$ （用功定义内能的改变）
- 非绝热系统：$\Delta U = W + Q$ **（热力学第一定律）**

热量

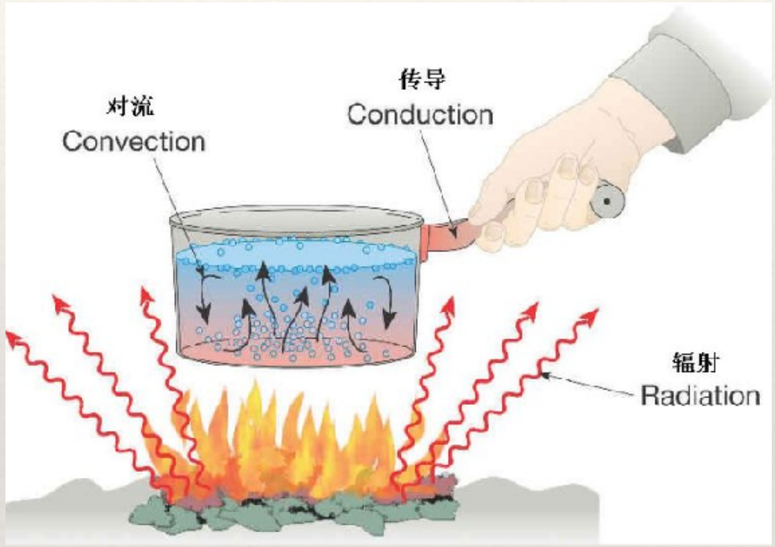
- 热力学第一定律的本质：能量守恒，系统内能的变化等于外界对系统做功与外界向系统热传递之和
- 热力学第一定律的推论：第一类永动机不可能实现（不需要消耗能量就能对外做功的机器）
- 思考：能量守恒定律在经典力学中已被熟知，热力学第一定律有必要存在吗?

必要！热力学第一定律是**“利用”能量守恒定义了什么是热量**!

热与热传递

- 热不是物质，不是能量，而是能量的转移（Heat refers to a process of energy transfer, not to a property of the system）

- 热传递的方式
  - 热传导：无需宏观物质移动，微观粒子间（在宏观物质接触面上）的能量传递
  - 热对流：通过流体（气体或液体）的宏观移动传递
  - 热辐射：以光/电磁波的形式传递，无需介质，所有物体均可辐射/吸收光



- 问题回顾：

  如何感受冷热？为何湿度影响冷热感受？为何相同温度的金属比木头让人感觉冷？棉被有什么作用？为何小狗冬天爱晒太阳？

热平衡与热平衡定律

- 热平衡：将两个物体/系统（A与B）做热接触，若它们之间不存在热交换/热传递，则它们达到热平衡。
- 热平衡定律：若A与B处于热平衡，且A与C处于热平衡，则B与C也一定处于热平衡（也称为“热力学第零定律”）

- 思考：热力学第零定律是一句废话吗?
  - 电荷A与B吸引，且A与C吸引，则B与C是吸引的吗?
  - A与B是朋友，且A与C是朋友，则B与C一定要是朋友吗?

- 推论：达到热平衡的系统（A, B, C, D, …）具有一个共同的性质（某个物理量具有相同的值）→ **温度**

温标

- 怎么给温度一个数值?

  第一步：选择两个参照点，常见，可重建　（一定需要两个吗？）

第二步：
之间等分

（摄氏温度）

（如何等分？）

0ºC　←（稳定吗？）→　100ºC

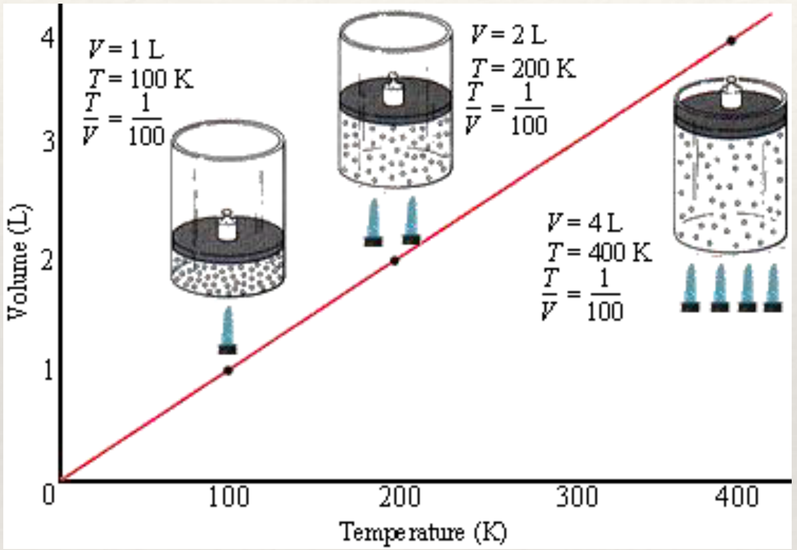
Anders Celsius, 1701-1744

- 温度不是影响水结冰和沸腾的唯一因素！**标准大气压**：维也纳夏天的气压

温度如何等分?

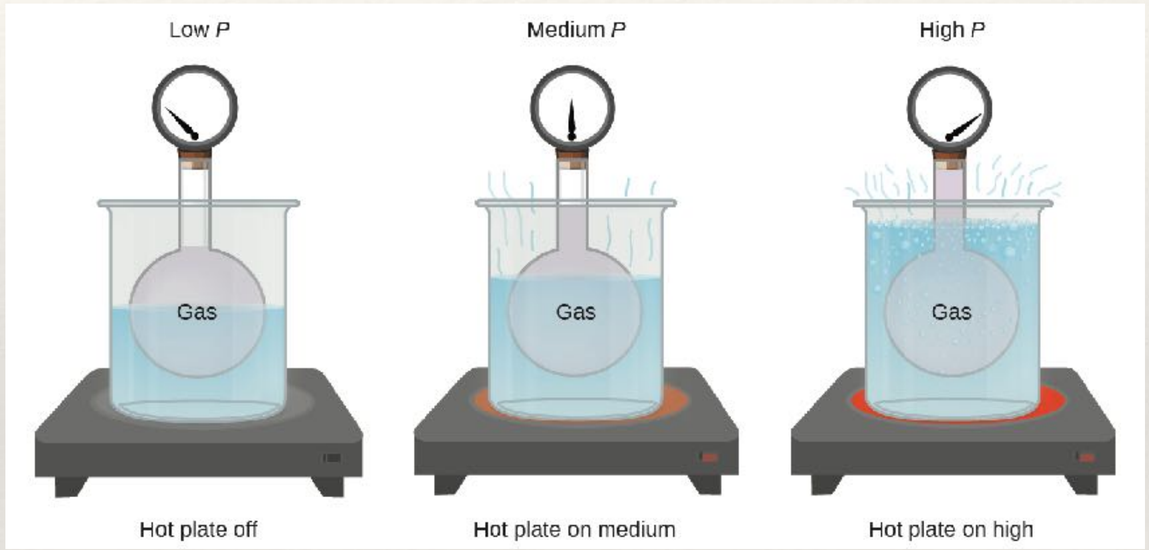
怎么给温度一个数值?

- 气体受热膨胀 → 用体积定义温度



定压查理定律：定量定压气体，$V \propto T$

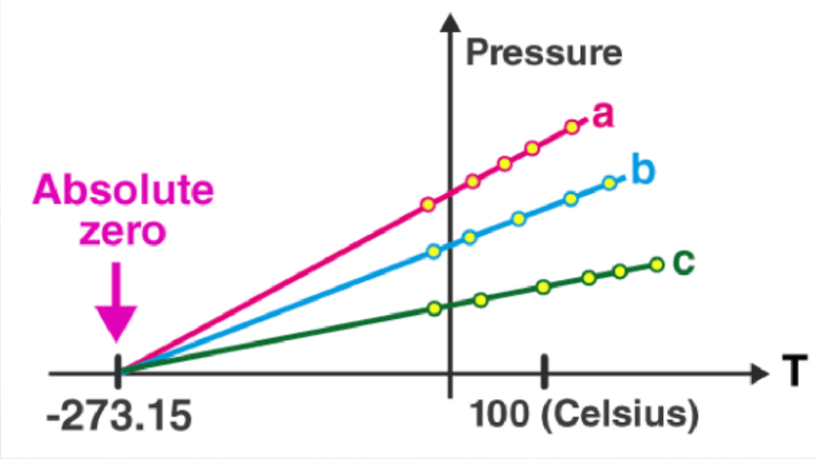
- 固定体积，用压强定义温度



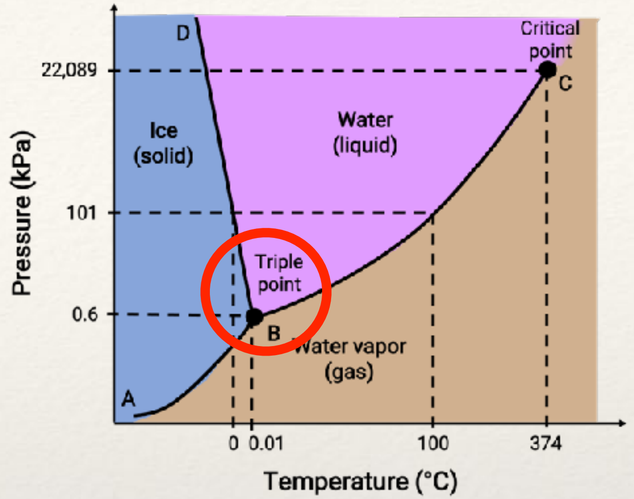
定容查理定律：定量定容气体，$p \propto T$

理想气体物态方程：$pV = nRT$（实验结论）

理想气体温标



绝对零度（-273.15ºC, 0 K）



三相点（0.01ºC, 273.16 K）

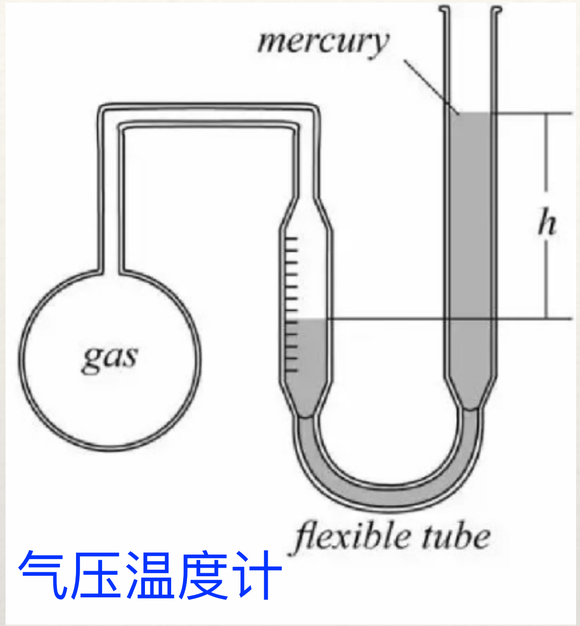
气体温标：$T_V = 273.16\,\mathrm{K} \times \dfrac{p}{p_\mathrm{t}}$

- p_t：气体在水三相点温度下具有的压强
- p/p_t 或 T_V 可能依赖于气体种类

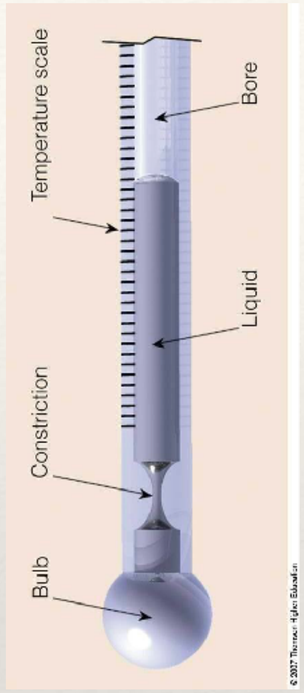
理想气体温标：$T_V = 273.16\,\mathrm{K} \times \lim\limits_{p_\mathrm{t}\to 0} \dfrac{p}{p_\mathrm{t}}$

- 气体足够稀薄时，T_V 不再依赖于气体种类
- 理想气体：气体分子间除（短程）碰撞外，无（长程）相互作用（即吸引或排斥势能）

各式温度计



气压温度计

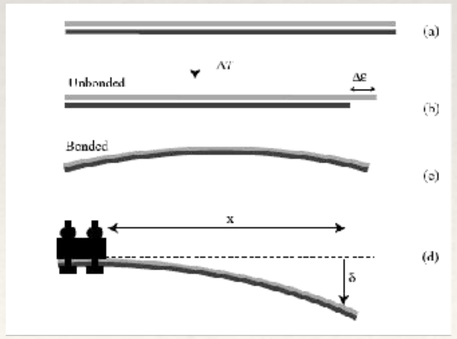


液体温度计

约1654，梅迪奇家族的Ferdinando II de' **Medici**，酒精液体温度计，保留测温结果的小窍门

伽利略温度计

电子温度计

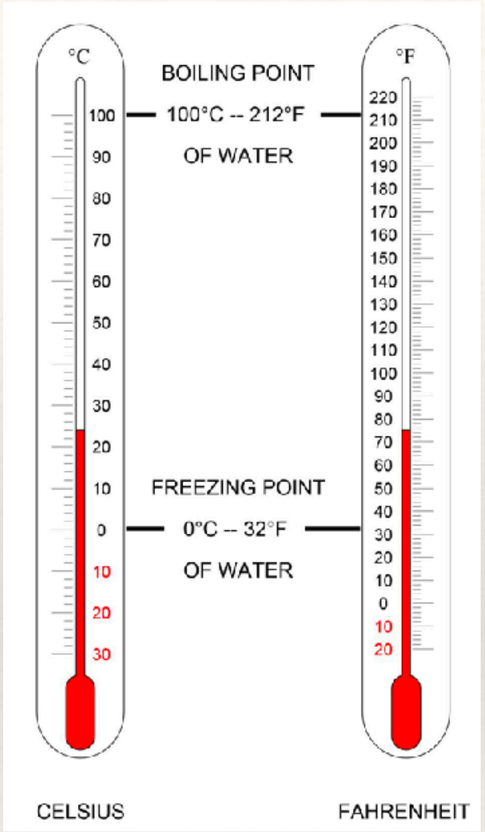


双金属片温度计

红外线温度计

华式温标

- 摄氏温标以水的冰点为零点，对北欧不友好
- 传言Fahrenheit以家乡（波兰但泽）1708-09年冬天最低的温度为0ºF；为可重复，后将0ºF定为混合物浓卤水（1 : 1 : 1 的冰、水与氯化铵）的温度（-17.78ºC）
- 调整温标使得水的冰点为32ºF
- 人的体温约为96ºF
- 64度容易二等分（64=2^6）



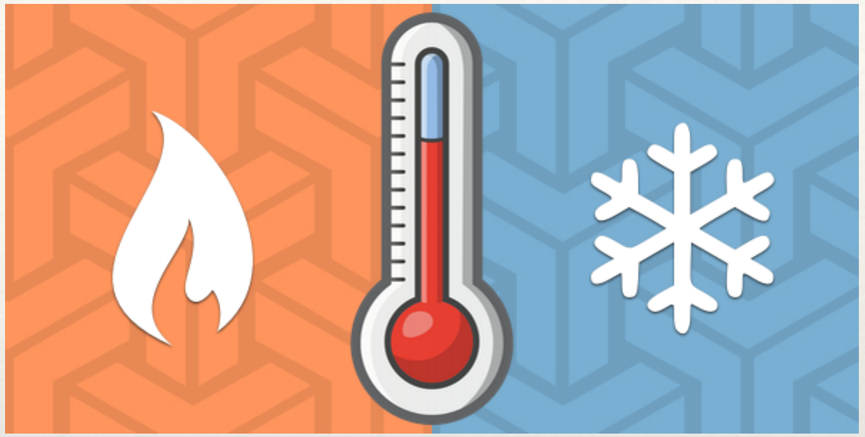
$$T(^\circ\mathrm{F}) = -\frac{9}{5} \times T(^\circ\mathrm{C}) + 32$$

Daniel Gabriel Fahrenheit
1686-1736

再问：什么是热学

研究“冷与热”现象的本质的学问

- 什么是热量（热力学第一定律）
- 什么是温度（热力学第零定律）

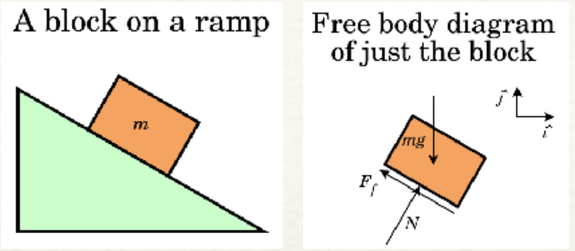


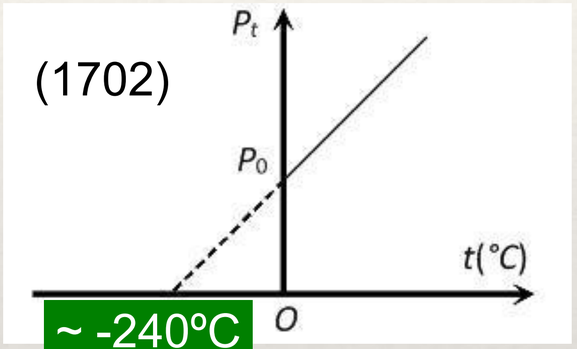
研究热机的学问

- 以热驱动的机器，heat engine
- 推动第一次工业革命
- 促进热学进一步发展（科学↔技术）

阿蒙冬与热力学萌芽

- 摩擦力研究先驱（阿蒙冬定律）
- 改进湿度计、温度计、压力计
- 确立从冰水到开水温度，空气膨胀约1/3，发明了hot air engine (moulin à feu，火磨坊)
- 确立温度有绝对零度





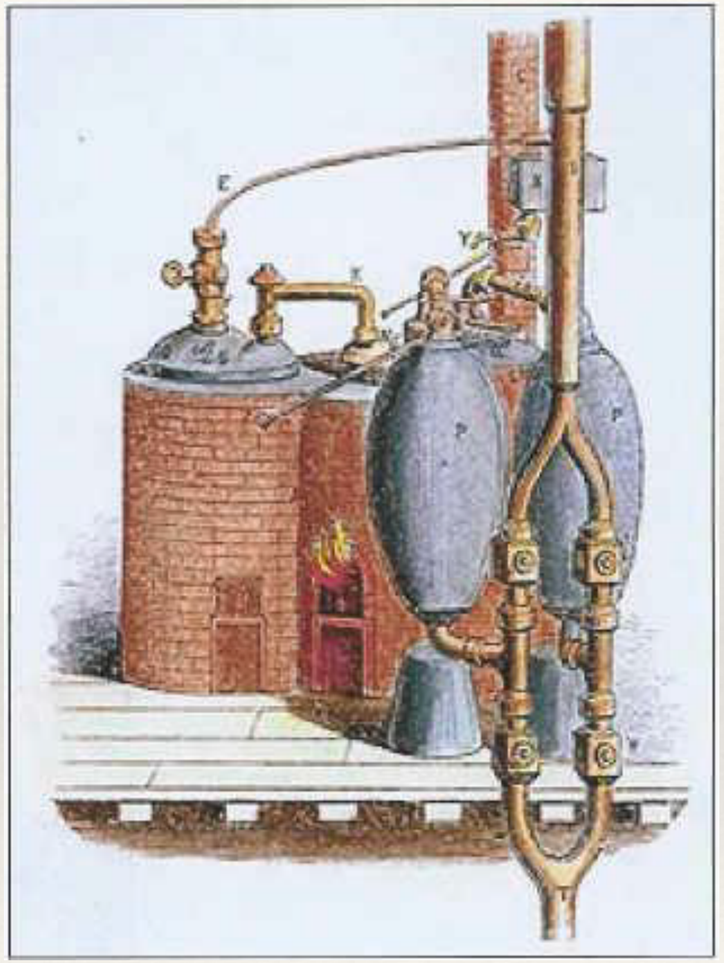
Guillaume Amontons
1663-1705
向人展示他发明的光“电报”机(optical telegraph)；还发明过水钟(clepsydra, water clock)

Moyen de substituer commodement l'action du feu à la force des hommes et des cheveaux pour mouvoir les machines **(用火替代马和人驱动机器的方法)**, *Histoire et Mémoire de l'Académie Royale des Sciences, 112-126 (20 June 1699)*.

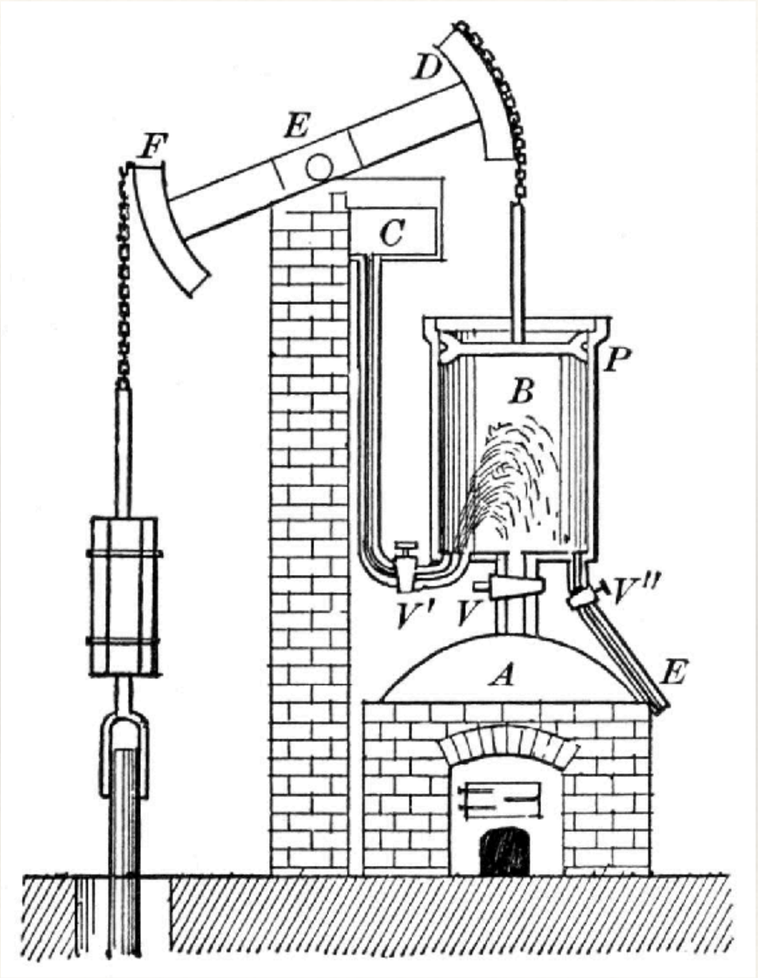
蒸汽机简史

公元一世纪，汽转球，由亚历山大港的希罗发明，无实际应用

1698年，法国物理学家巴本发明了气缸（活塞装置）；英国工程师赛维利修改巴本设想，发明了第一台蒸汽机用于矿井抽水，但效率很低

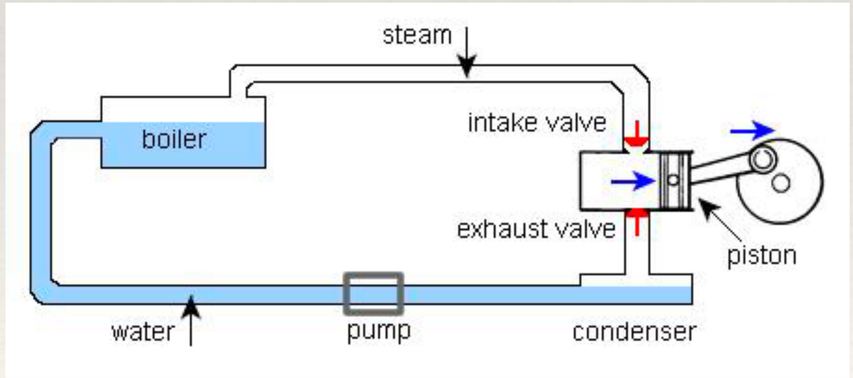


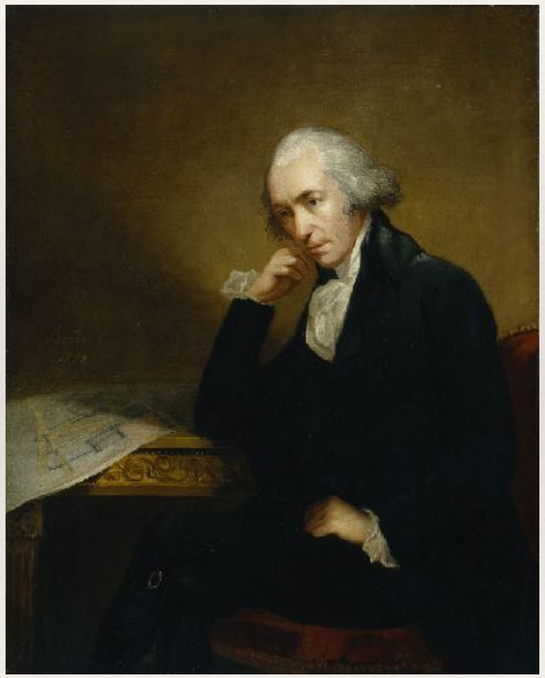
蒸汽机的改良



1705年，英国锻工纽可曼发明了实用的大气活塞，将矿井里的抽水系统和蒸汽动力装置完全分开，增强安全性，并降低成本

1763年，苏格兰人瓦特在修理纽可曼蒸汽机时对其做出进一步改良：将蒸汽的加热装置与冷却装置一分为二，相隔离，热效率提高为原来3倍



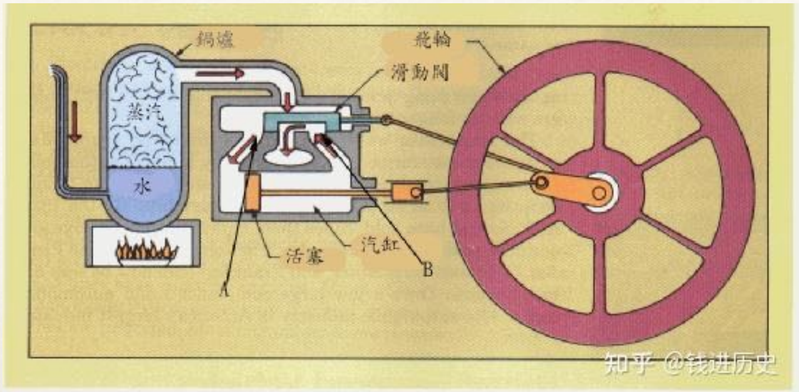


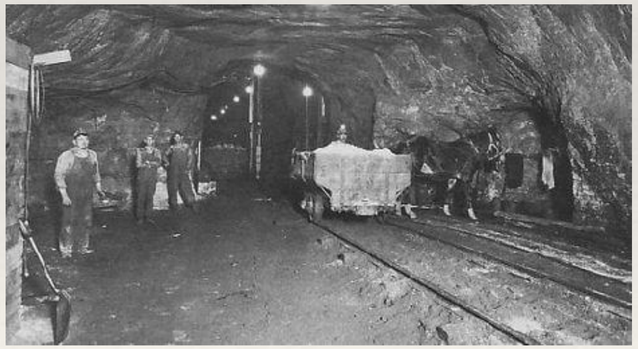
James Watt, 1736-1819

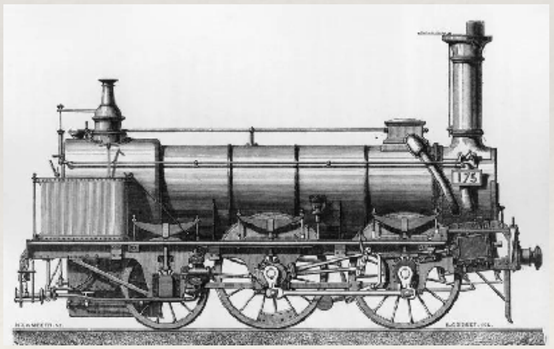
蒸汽机的改良

蒸汽机效率不再是主要瓶颈时，1781年，瓦特研制出一套被称为“太阳和行星”的齿轮联动装置，把活塞的往返直线运动转变为齿轮的旋转运动

为使轮子旋转更均匀，瓦特还在轮轴上加装了飞轮以提升轮子的转动惯量；瓦特蒸汽机成为可以带动一切工作机的动力机

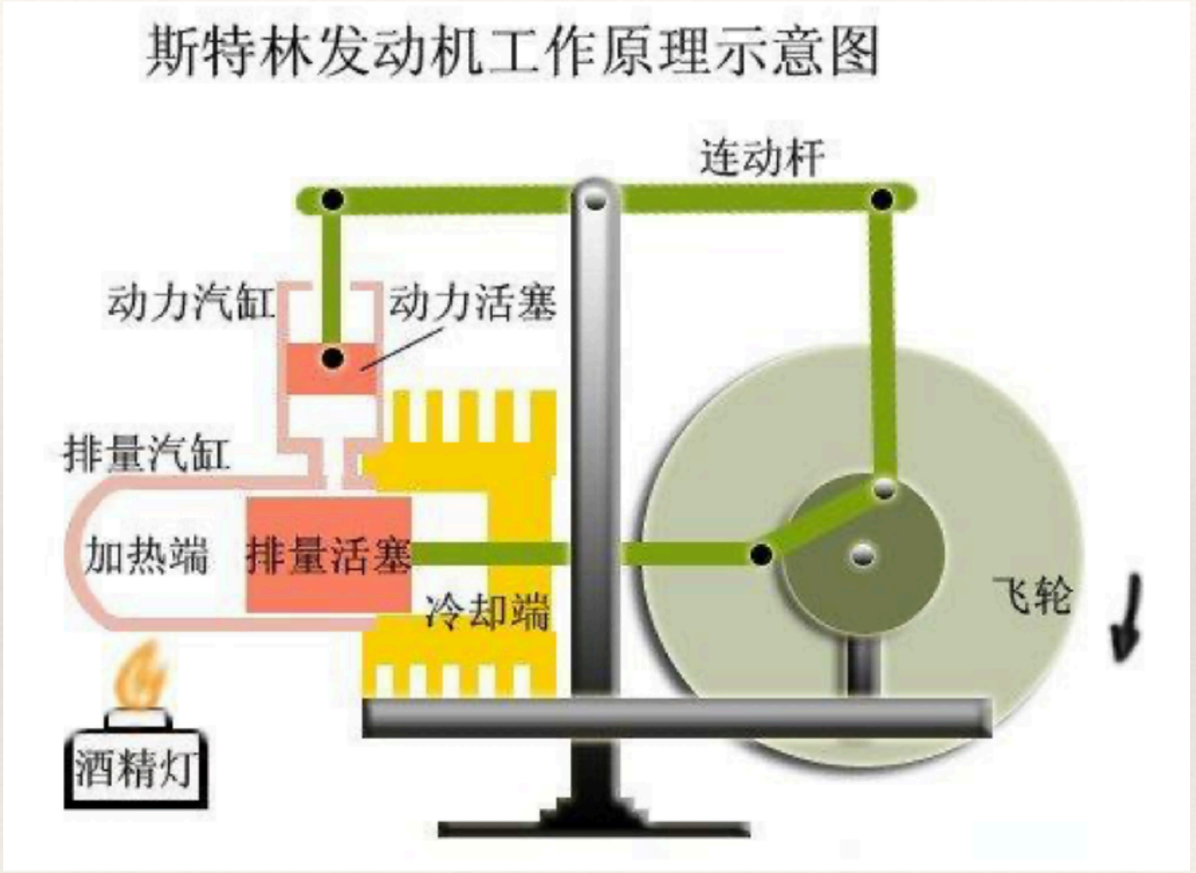






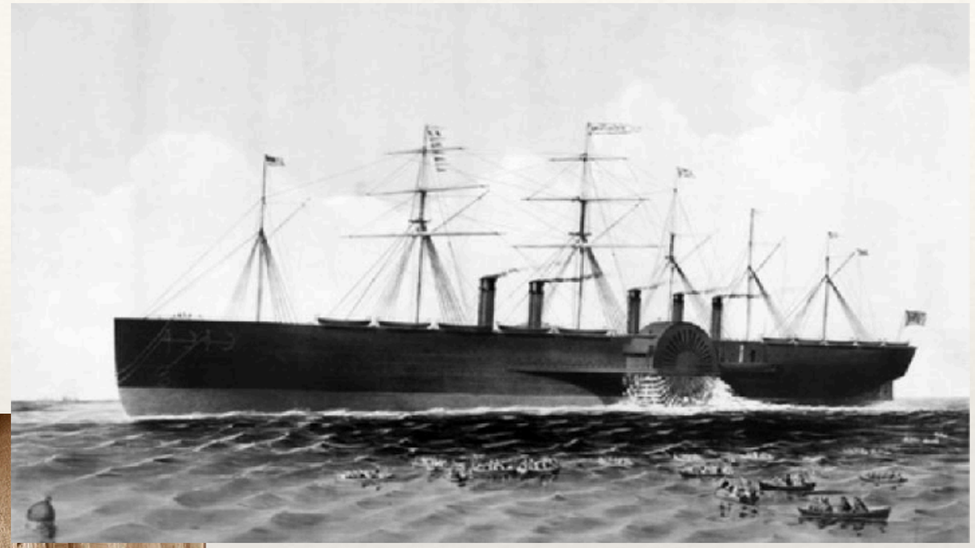
矿井中运煤效率也得以大幅提升

演示实验：斯特林发动机



蒸汽机带来的工业革命

运力的提升



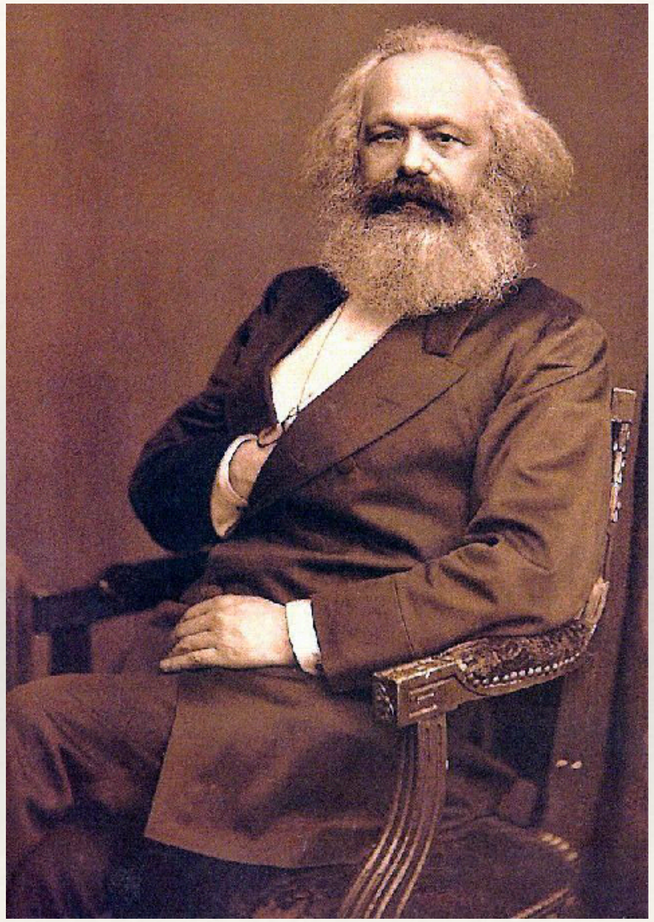
军力差距的增大

制造业的飞跃

工业化带来了人类社会的异化

真正让人异化的不是上帝，是大机器生产这种“生产方式”，蒸汽机或以蒸汽机为代表的工业革命给我们带来什么了？是无产，是赤贫、疾病和丑，是把自己“生产”弄成了机器。

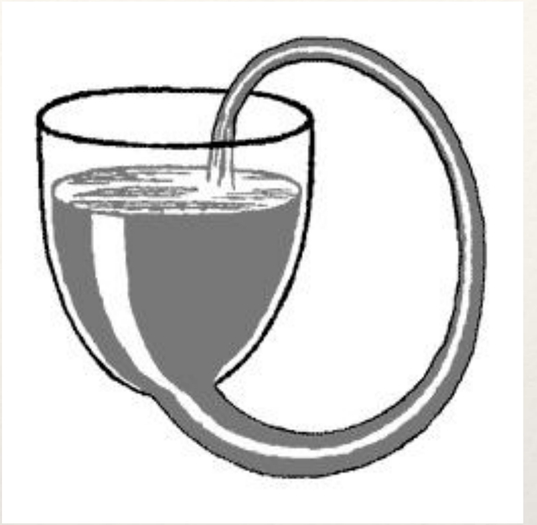
Karl Marx, 1818-1883



对热机效率的极致追求：永动机

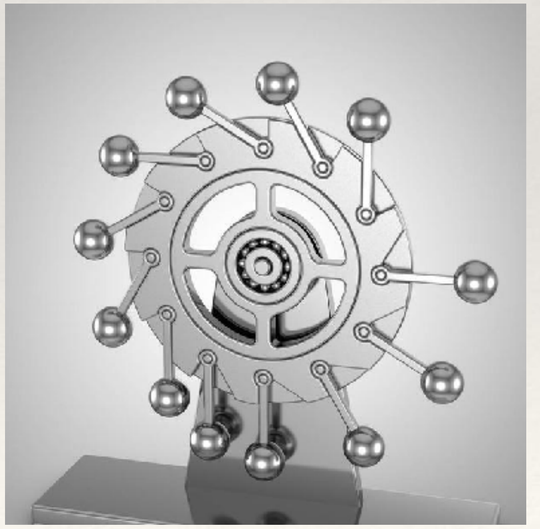
第一类永动机（perpetual mobile of the first kind）

- 不需要提供动力和燃料，就能对外做功（利用阿基米德原理、毛细现象、重力等等）
- 资本家视角：不给工钱，就有人给我干活！
- 违反热力学第一定律



第二类永动机（perpetual mobile of the second kind）

- 设计一系统，吸收四周热量，对外做功，返回初态，周而复始
- 除了吸的热与做的功（$Q = W$）系统与环境无任何改变
- 投资方视角：所有投资全部进入工程才好呢！
- 承包方视角：所有投资都是我放盈利才好呢！



美妙的幻想：第二类永动机举例

吸收海水热量，使海水温度下降0.1℃，能够提供人类用多少年?

1. 海水总质量：$m = 1.35 \times 10^{21}\ \mathrm{kg}$
2. 海水比热容：$c = 3.85 \times 10^{3}\ \mathrm{J/kg/^{\circ}C}$
3. 温度下降释放的热量：$Q = mc\Delta T = 5.2 \times 10^{23}\ \mathrm{J}$
4. 人类每年消耗能量: $E = 6 \times 10^{20}\ \mathrm{J/year}$
5. 可用时长：$t = Q/E = 866\ \mathrm{years}$

(数据来源于DeepSeek)

但终究只是美妙的幻想！1775年巴黎科学院拒绝再审理任何永动机建议。

(早于热力学定律的确立，1842以后)

从技术发展回到科学发现

1820年前后，热机发展已过100年。工程师们认识到，对于给定的热量，热机可做的功存在极限。

1816年，工程师A. R. Bouvier说道：“新的优化需要求助于数学和物理，而不只是做机械的改进。”

1819年，23岁的卡诺开始思考蒸汽机效率上限的问题；1824年，28岁时发表一生唯一的论文《关于火的驱动能力以及适于发挥此能力的机器的思考》（Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance，简称《卡诺的思考》，孤篇横绝）

Sardi Carnot, 1796-1832

热力学第一人

卡诺的教育背景

毕业于巴黎理工学校（École Polytechnique）

任课老师有：

André-Marie Ampère (电流单位)

François Arago (旋光，光的减速)

Joseph Louis Gay-Lussac (气体定律)

Gaspard-Gustave de Coriolis (科里奥利力)

Siméon Denis Poisson (泊松分布、方程、括号)

该校员工还有Joseph Fourier等

卡诺的父亲Lazare Carnot也是该校员工（数学教授和气象学家，能量守恒定律的发现人之一）

比他小3岁的师弟Émile Clapeyron之后将他工作发扬光大

《卡诺的思考》

论文开篇：“拿走英国的蒸汽机，就相当于拿走了他们的煤和铁；这将断了他们的财源、毁了他们繁荣的根基；这将毁灭它的巨大国力。相比之下，摧毁被它视为最坚实后盾的海军都显得没那么致命。”

立意高远：解决卡脖子难题

“人们一直在思考：热的驱动能力是否是有限的，热机的改进是否存在自然界规定的不可逾越的上限，是否存在比水蒸气更优越的工作物质？”

从实践走向科学：寻求普适规律

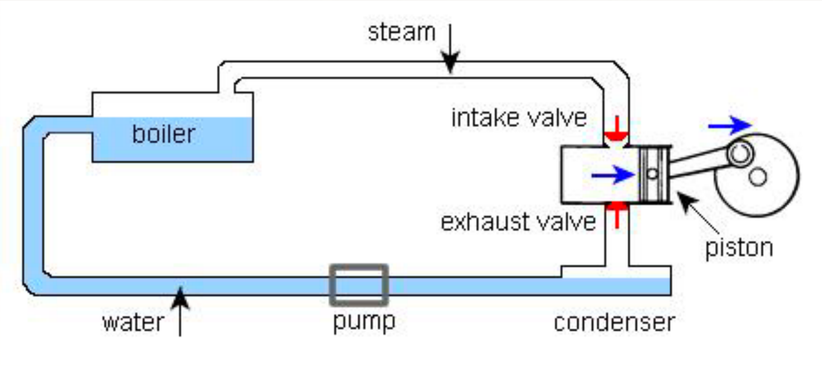
《卡诺的思考》

“有温差，就有产生驱动力的可能。”

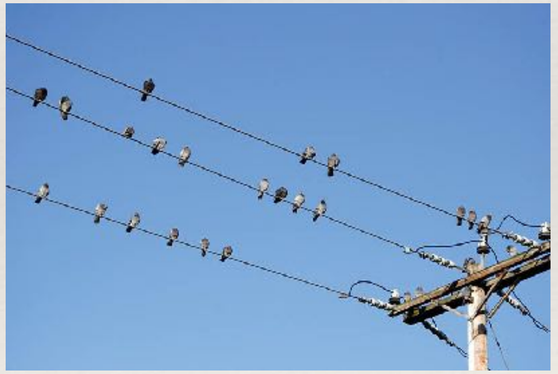
“除非同时存在冷与热，否则无法产生驱动力。”

重要结论：冷与热间建立平衡态的过程产生驱动力

“热机产生驱动力不是因为消耗了热，而是源于热量从高温到低温物质传输这一建立平衡态的过程。”



回顾：瓦特正是因为将蒸汽机中热与冷的部分分离而提升了蒸汽机效率



类比：有水位差水流才能做功，有电势差电流才能做功

《卡诺的思考》

“获得最大功的必要条件是系统所有的温度变化都是由体积变化造成的。”

翻译：一旦有非体积变化造成系统温度改变，如热传导、摩擦等不可逆过程，就无法获得最大功。

意义：定义了“可逆过程”——系统的每一步变化都很缓慢（准静态，时刻处于平衡态），无摩擦，无改变系统温度的热传导过程。（可以有热传导，但热传导过程不能改变系统温度。）

注：“可逆过程”是理想化的物理概念，非真实存在，但其意义深远。

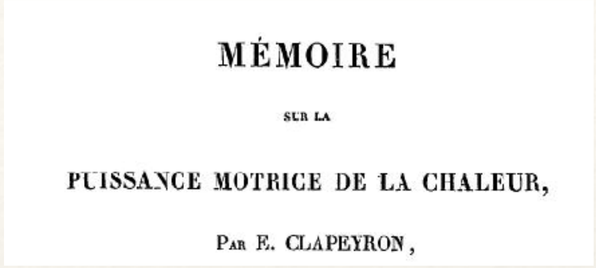
卡诺定理：对于运行于两个给定温度间的热机，可逆热机的效率最高。

推论：所有可逆热机的效率相同。（蒸汽机或其它工作物质的热机都一样）

热力学第二篇：克拉珀龙 1834

《论热的驱动能力》（发表于École polytechnique校刊）

Mémoire sur la puissance motrice de la chaleur

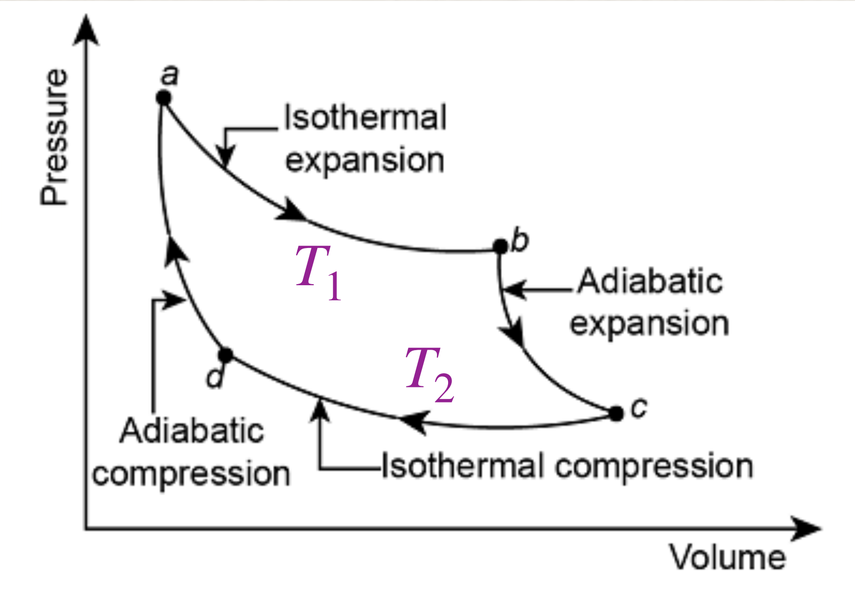

MÉMOIRE

SUR LA

PUISSANCE MOTRICE DE LA CHALEUR,

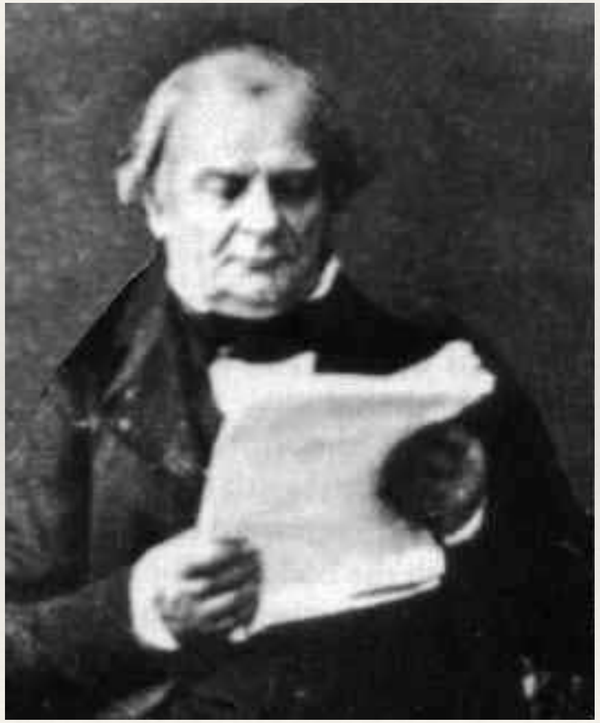
PAR E. CLAPEYRON,

以易理解的图像阐述了卡诺的工作，具体化“可逆过程”



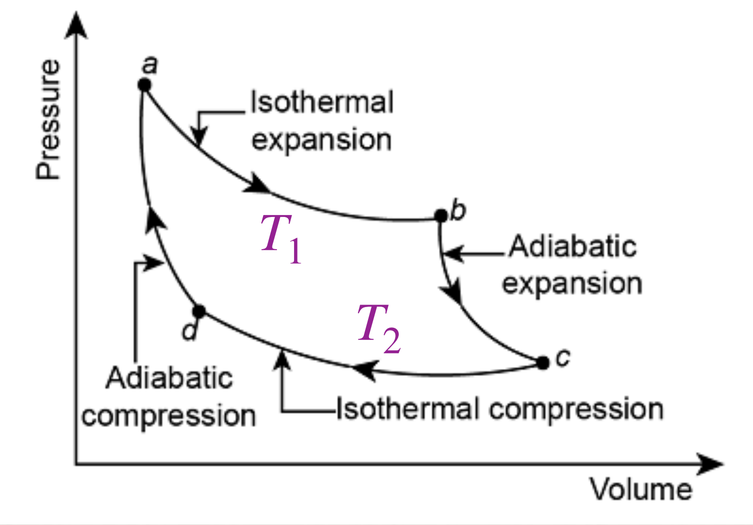
卡诺循环：

- T_1, T_2间两个等温过程与两个绝热过程构成的循环
- 只有体积变化可改变系统温度→可逆



Émile Clapeyron, 1796-1832

卡诺循环



从T_1高温热源吸热Q_1，到T_2低温热源放热Q_2，对外做总功 $W_{tot} = Q_1 - Q_2$

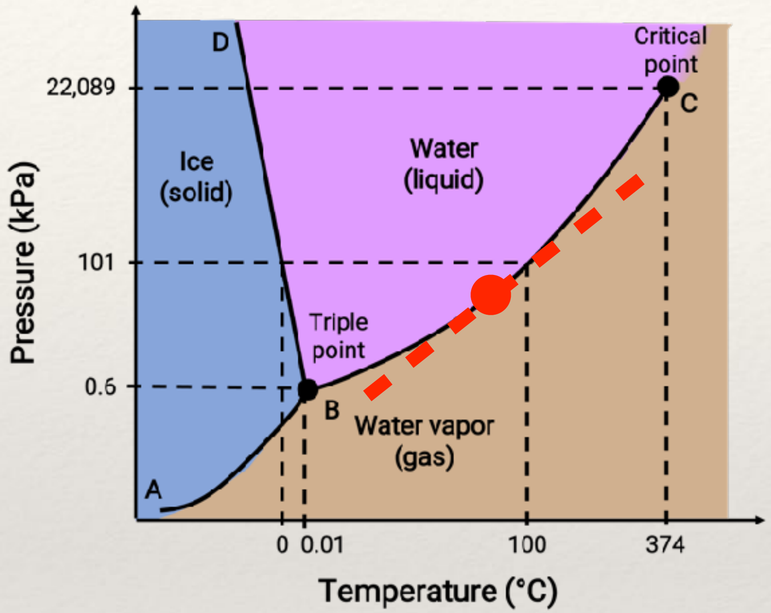
若以理想气体为工作物质，可以证明，热机效率：

$$\eta = W_{tot}/Q_1 = 1 - Q_2/Q_1 = 1 - T_2/T_1$$

- 由卡诺定理，所有可逆热机效率均如此，只与两热源的温度有关。
- 反之，可用可逆热机在两热源的吸放热之比定义温度：$T_2/T_1 = Q_2/Q_1$
- 绝对温标（开尔文温标）：$T = T_t \times Q/Q_t$（取水三相点下T_t = 273.16 K为参考点，则绝对温标与理想气体温标等价）
- 逆循环：外界对系统做功，使系统从低温热源吸热，到高温热源放热 → 制冷机

克拉珀龙的其它贡献

克拉珀龙方程



描述气液相变分界线斜率的方程

$$dp/dT = \Delta S/\Delta V = L/(T\Delta V)$$

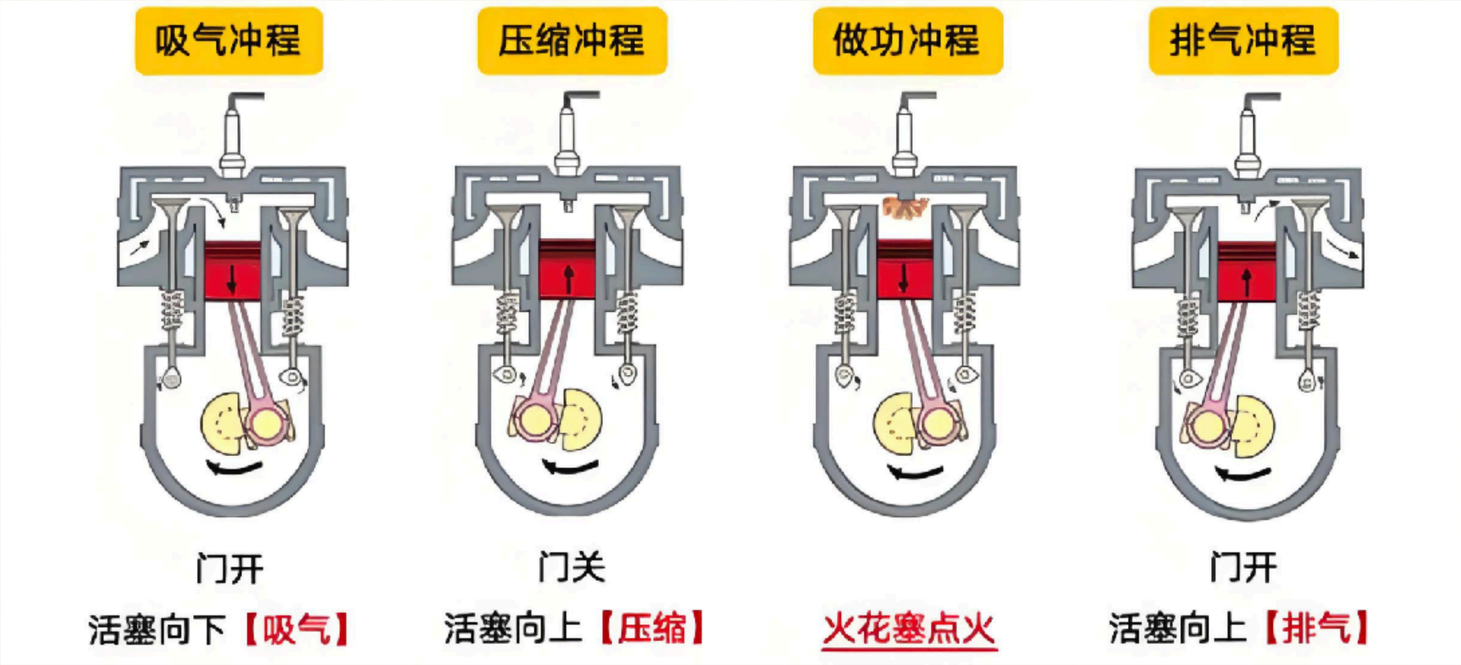
(也称为克劳修斯-克拉伯龙关系)

建议进一步改良热机

“热机效率只依赖于温差（水蒸气与外界的温差），炉火的温度可比沸水高1000到2000ºC，是巨大的浪费，期待改进。”

狄塞尔 (Rudolf Diesel)：锅不该架在炉子上，炉子应该建在锅里！→ 内燃机

内燃机



Rudolf Diesel, 1858-1913

柴油（diesel）机之父

* 汽油机：火花塞点火；
  柴油机：喷油自燃

更高效，更环保

开尔文与热力学第二定律

卡诺与克拉伯龙的工作确立了“热机工作需要两个热源”

1852 开尔文的重磅论文

ART. XLVIII. ON THE DYNAMICAL THEORY OF HEAT, WITH NUMERICAL RESULTS DEDUCED FROM MR JOULE'S EQUIVALENT OF A THERMAL UNIT, AND M. REGNAULT'S OBSERVATIONS ON STEAM.

[*Transactions of the Royal Society of Edinburgh*, March, 1851, *and Phil. Mag.* IV. 1852.]

12. The demonstration of the second proposition is founded on the following axiom:—

It is impossible, by means of inanimate material agency, to derive mechanical effect from any portion of matter by cooling it below the temperature of the coldest of the surrounding objects.*

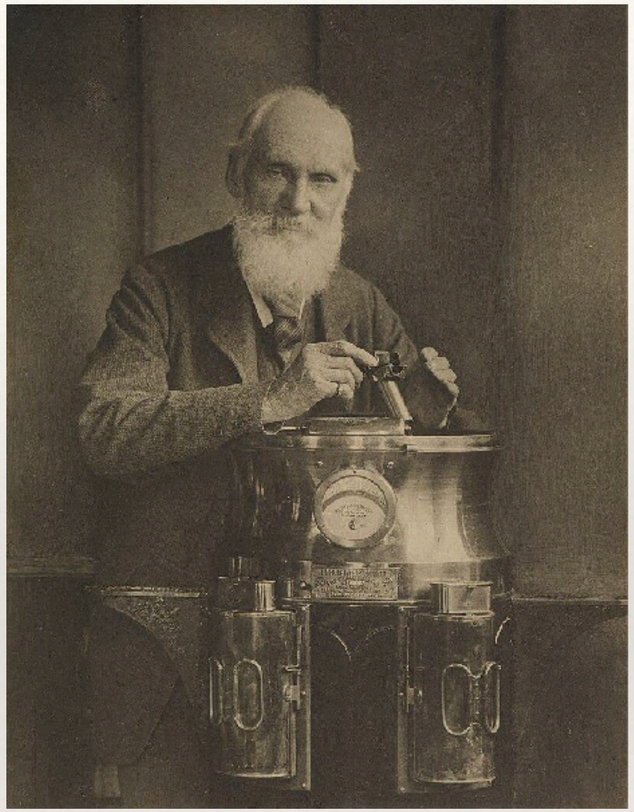
The following is the axiom on which Clausius' demonstration is founded:—

It is impossible for a self-acting machine, unaided by any external agency, to convey heat from one body to another at a higher temperature.

《热动力理论》

开尔文表述：不可能把物体冷却至比环境温度还低来获取功。

克劳修斯表述：若无外力帮助，机器不可能把热从低温物体传导至高温物体。



William Thomson, 1824-1907
(爵位名：Lord Kelvin)

热力学第二定律的两种等价表述

Kelvin表述：不能从单一热源吸热使之完全变成有用的功而不引起其它变化。

Clausius表述：不可能把热量从低温物体传至高温物体而不引起其它变化。

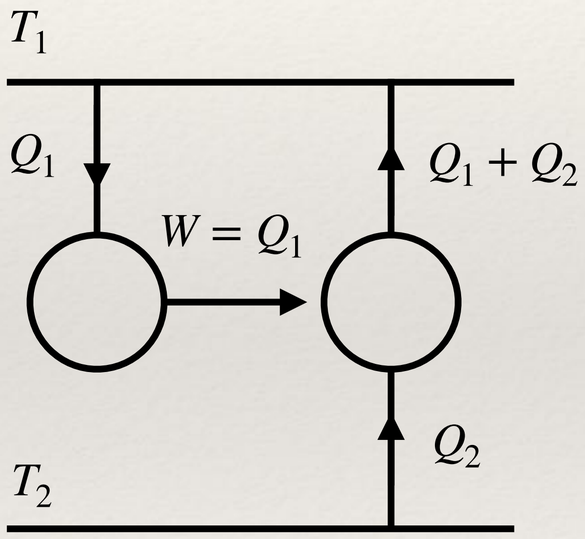
浪费不可避免

- 方向性：逆过程可行
- 针对“净”过程：系统与环境所有“变化”的总和需满足的定律
- 推论：第二类永动机不存在
- 两种表述等价：

  若Kelvin错 → Clausius也错

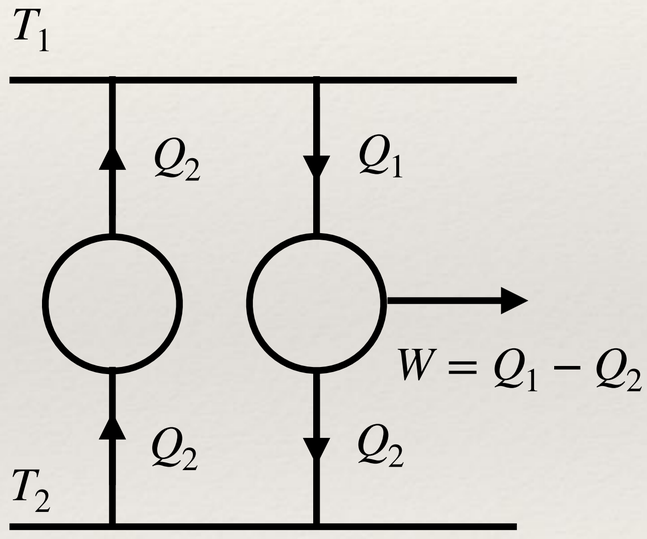
  若Clausius错 → Kelvin也错

若Kelvin错



“净”过程：Q_2从T_2传至T_1，即Clausius也错

若Clausius错



“净”过程：只从T_1吸热Q_1 - Q_2，对外做功，即Kelvin也错

热力学第二定律的量化

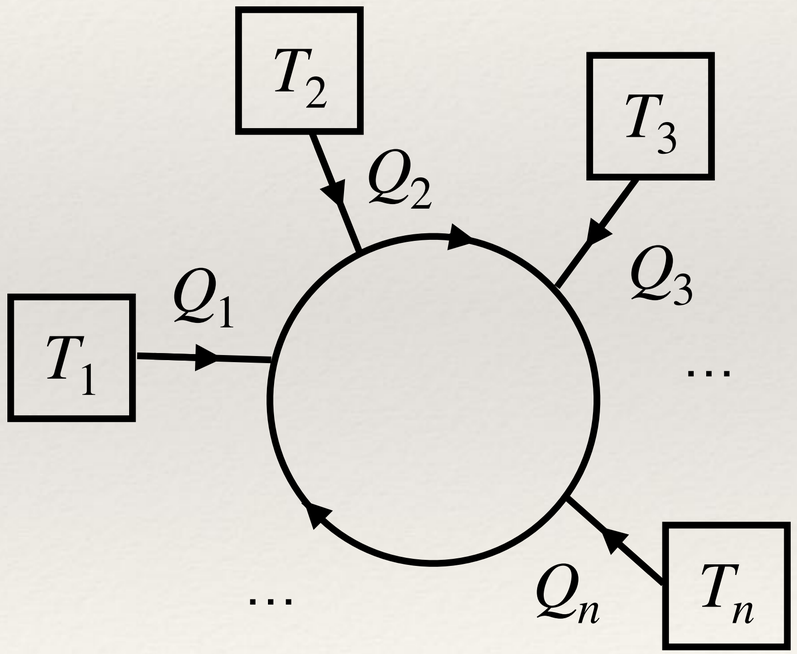
- Kelvin在卡诺循环中意识到热机效率 $\eta = (Q_1 - Q_2)/Q_1 = 1 - Q_2/Q_1 = 1 - T_2/T_1$，给出对称表达式 $Q_1/T_1 = Q_2/T_2$，并从中定义绝对温标（开尔文温标）。
- 对一般热机：$\eta = 1 - Q_2/Q_1 \leq 1 - T_2/T_1$ （卡诺定理）

  → $Q_1/T_1 \leq Q_2/T_2$（Q_1吸热，Q_2为放热）
- 将放热定义为负的吸热 $Q_2 \to -Q_2$

  → $Q_1/T_1 + Q_2/T_2 \leq 0$
- 进一步，如果一个热机的循环过程与很多个热源依次接触，可证明

$$\sum_n Q_n/T_n \leq 0$$

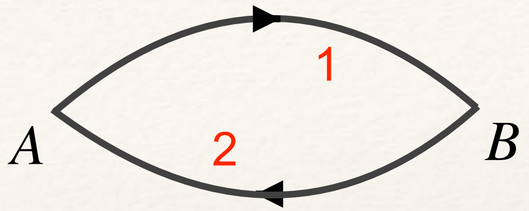
(Clausius不等式，可逆过程取等号)



熵的诞生

- 若循环过程中经历了一系列连续变化的温度

$$\sum_n Q_n/T_n \le 0 \quad \rightarrow \quad \oint \frac{dQ}{T} \le 0$$

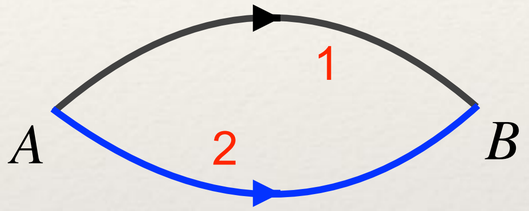


- 对可逆循环，

$$\int_{A\,1}^{B} \frac{dQ}{T} + \int_{B\,2}^{A} \frac{dQ}{T} = 0 \quad \rightarrow \quad \int_{A\,1}^{B} \frac{dQ}{T} - \int_{A\,2}^{B} \frac{dQ}{T} = 0$$

$$\rightarrow \quad \int_{A\,1}^{B} \frac{dQ}{T} = \int_{A\,2}^{B} \frac{dQ}{T}$$

(积分值只与*A*, *B*状态有关，与路径无关)



- 可定义一个状态函数*S* (熵)

$$S_B - S_A = \int_{A\,R}^{B} \frac{dQ}{T}$$

(*R*：任意可逆路径)

熵与时间之矢

- 若2可逆，1任意

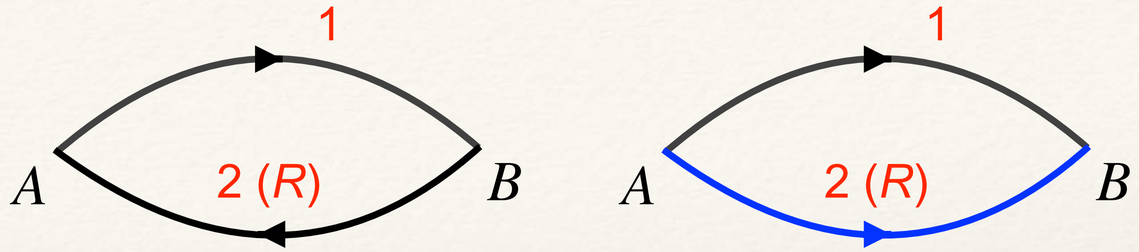
$$\oint_A^B \frac{dQ}{T} = \int_{A\,1}^{B} \frac{dQ}{T} + \int_{B\,2}^{A} \frac{dQ}{T} \le 0$$

$$\rightarrow \int_{A\,1}^{B} \frac{dQ}{T} - \int_{A\,2}^{B} \frac{dQ}{T} \le 0$$

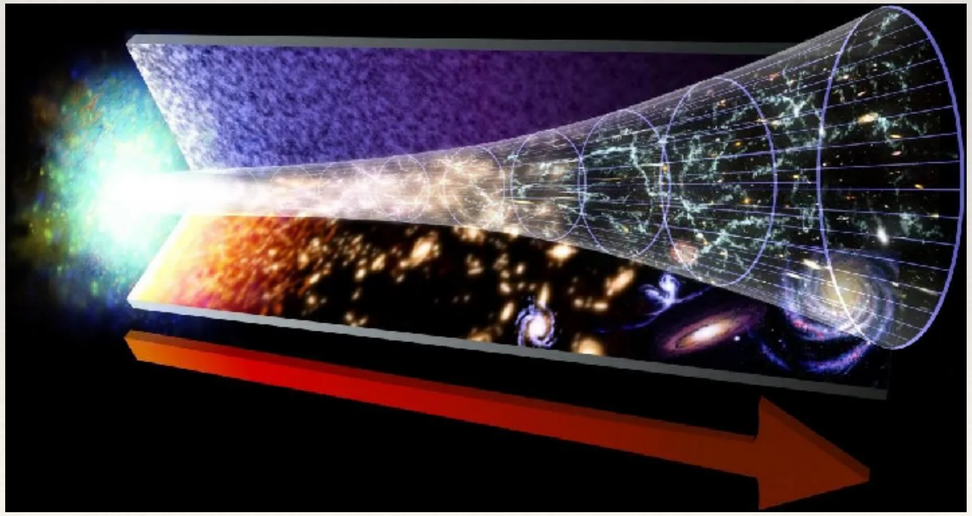
$$\rightarrow \int_{A\,1}^{B} \frac{dQ}{T} \le \int_{A\,2}^{B} \frac{dQ}{T} = S_B - S_A$$

对绝热过程，$dQ \equiv 0$，有

$$S_B - S_A \ge 0, \text{ 即 } \Delta S \ge 0$$



- 绝热系统的熵永不减少。例如：整个宇宙为一孤立系统，熵一直在增加。



熵的意义

- 可逆过程：$\Delta S = \int_R \frac{dQ}{T}$；　一般过程 $\Delta S \geq \int \frac{dQ}{T}$
- 对绝热过程，用 $\Delta S \geq 0$ 判断反应进行的方向，S 最大判定热平衡
- 那不绝热呢?
- 等温过程：　$\Delta S \geq Q/T$
- 热力学第一定律：$\Delta U = Q + W \leq T\Delta S + W$ (W 为外界对系统做功)
- 若定义Helmholtz自由能 $F = U - TS$，则 $-W \leq -(\Delta U - T\Delta S) = -\Delta F$
- Helmholtz自由能的减小 ≥ 系统对外做的功
- 若系统体积不变，气体的体积功 $W = 0 \rightarrow \Delta F \leq 0$ (等温等容过程中，F永不增加；用于判定反应方向与热平衡)

内能与熵的较量

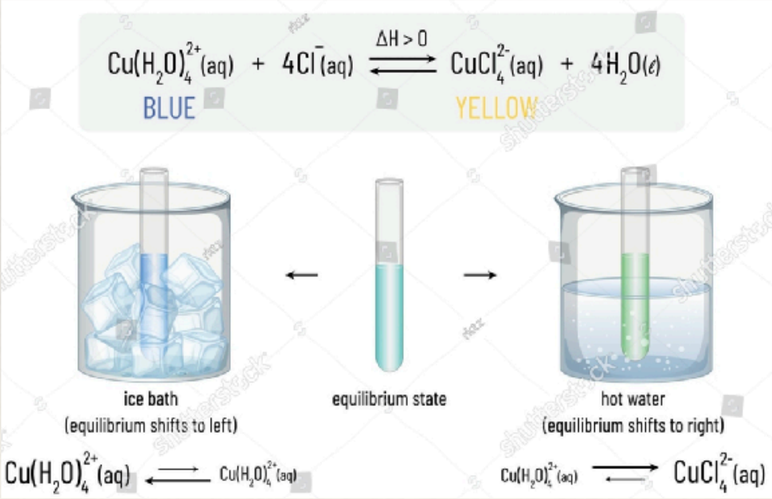
- 经典力学只告诉我们“能量可以用来做功”，但热力学中还需讨论“哪部分能量可以用来做功”（多体问题的特有效应，且与过程有关）
- $F = U - TS$
- 等温过程中，*U* 中 *F* 的部分可以做功，*TS* 的部分不能用于做功。那 *TS* 部分在做啥?
- 统计物理将告诉我们，*S* 对应系统的混乱程度，*TS* 对应无序的能量，只有有序的能量才能用于做功
- 经典力学告诉我们“物体能量越低越稳定”，而等温等容的多体系统，*F* 最小才是平衡态（*U* 尽量小，*S* 尽量大，相互竞争）

自由能、相变与化学反应

- 绝热过程，熵 (S) 永不减小，系统的平衡态对应于 S 最大
- 等温等容过程，Helmholtz自由能 ($F = U - TS$) 永不增大，平衡态对应于 F 最小
- 等温等压过程，Gibbs自由能 ($G = U - TS + pV$) 永不增大，平衡态对应于 G 最小

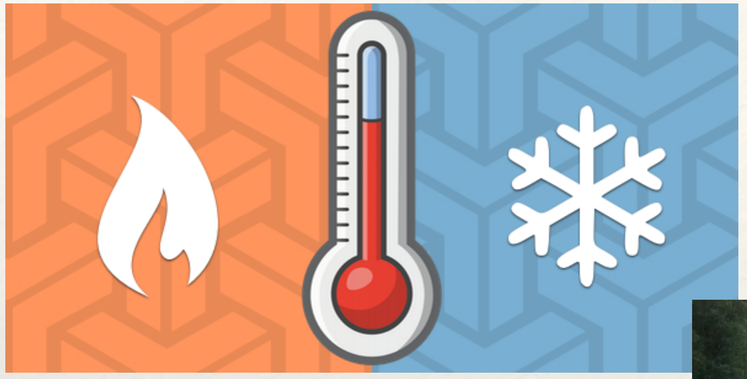
相变

化学反应



给定温度与压强，系统最终会处于 G 最小的状态（热力学具有普适性）

三问：什么是热学



研究“冷与热”现象的本质的学问

研究热机的学问

阿伏伽德罗量级 $\sim 10^{23}$

研究多体系统普遍规律的学问

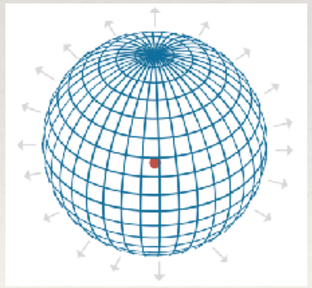
- 特有规律（T, S, … 均为热力学系统特有）
- 共同规律（多体系统均满足）

“熵”名字的由来

- 数学定义：$\Delta S = \int_R \frac{dQ}{T}$
- 特性：方向性（绝热过程中 S 永不减小）
- 物理含义：$F = U - TS$，内能中无法用来做功的那部分
- Clausius：“给符号S找个名字 Entropie (德)，与Energie看着相似”，Trope表示朝向，有方向性的能量，英文 Entropy

Rudolf Clausius
1822-1888

* 与trope相关的词汇



isotropism (各向同性)

heliotropism (向日性)

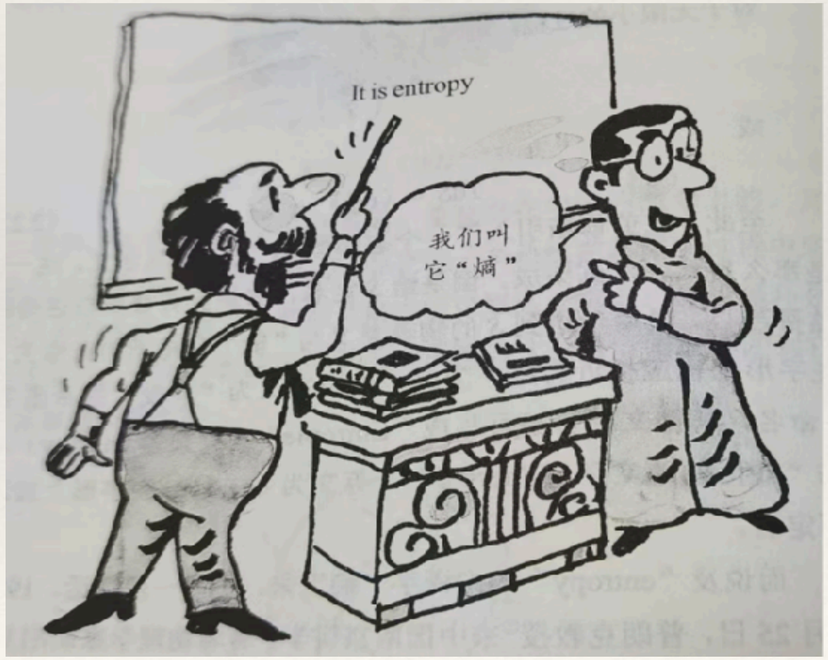
geotropism (向地性)

“熵”在中国的亮相

- 1923年5月25日普朗克（Rudolf Aleois Valrian Plank，“德国深制冷之父”）来中国东南大学讲学，《热力学第二定律及熵之观念》，胡刚复教授为其翻译。
- 依据 d*S* = d*Q*/*T* 的数学“商”的公式，以“火”象征热力学，造字“熵”，于是“entropy”有了中文名。

Rudolf Plank, 1886-1973

胡刚复, 1892-1966



热力学第二定律的不同表述

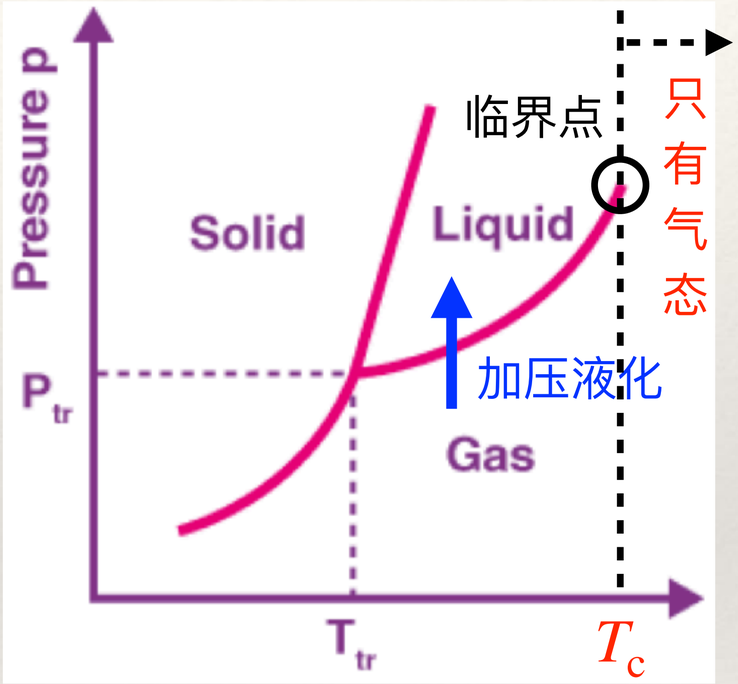
- 克劳修斯 (1851)：不可能将热从低温物体传递至高温物体而不引起其它变化。
- 开尔文 (1854)：不可能借助无生命设备，通过将物质冷却至低于环境温度来获得机械功。
- 卡拉泰奥多里 (1909)：一个绝热封闭体系的任何状态S的邻域内，都存在从S出发无法无限逼近的状态。（在任意平衡态的邻域内，存在通过绝热过程无法到达的其它状态。）
- 普朗克 (1926)：自然发生的每一个过程都以所有参与过程之物体的熵之和增加的方式进行。在极限情形下，即对于可逆过程，熵之和保持不变。
- 乌伦贝克 (1963): 从一平衡态到另一平衡态的不可逆或自发过程中熵恒增加。

严格的等价性仍存在讨论。你也可以给出自己的表述！

热机的续集：制冷技术

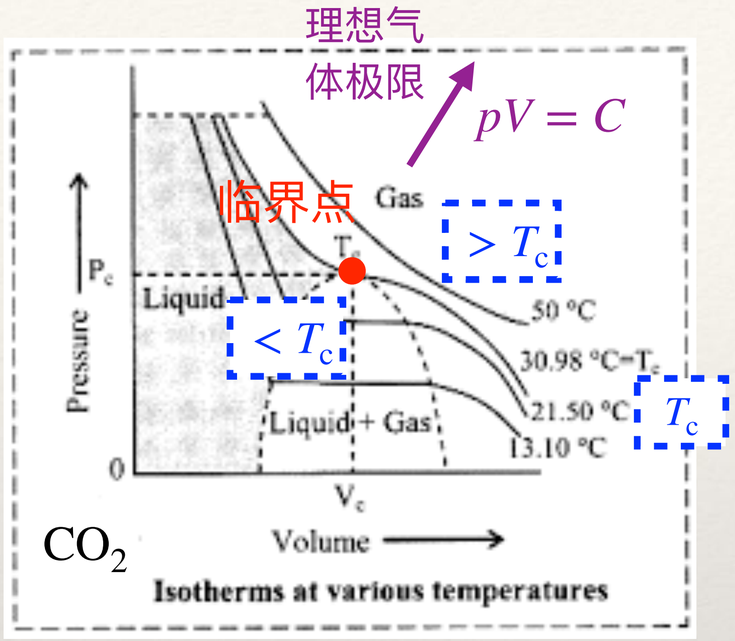
“永久气体”神话的破灭

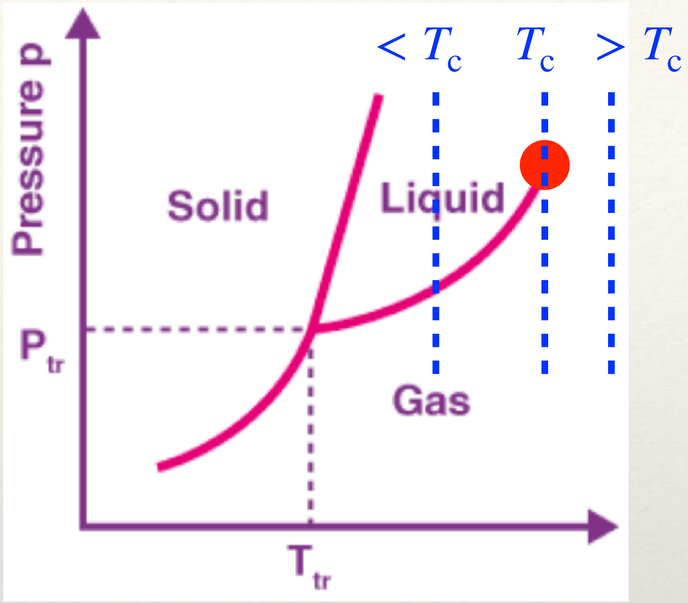
- 理想气体的玻意耳定律：T 一定，pV = 常数
- 18世纪末，荷兰科学家范马鲁姆 (M. van Marum)，压缩氨气，达到7个大气压时，再进一步压缩，压力停止增加，只是体积在连续缩小，出现了氨的液化。
- 1822年，英国科学家法拉第 (M. Faraday) 实现氯的液化。接着也有其它气体被液化。
- 氧、氮、氢拒不就范！难道是不会液化的永久气体?



关键在温度!

从理想气体到实际气体



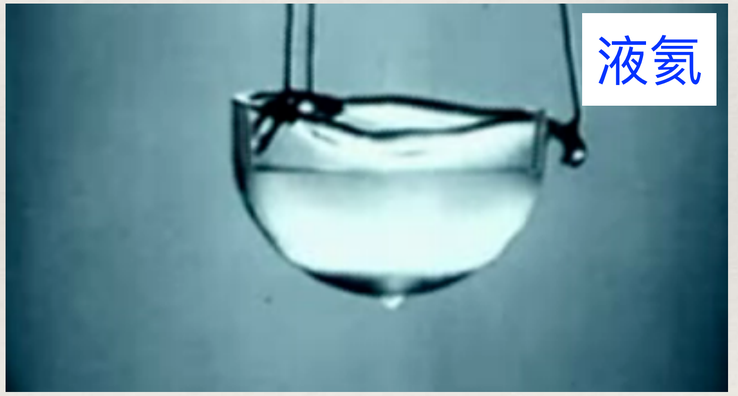


- 1816-1869年，英国科学家安德鲁斯 (T. Andrews) 研究了实际气体 *p*, *V*, *T* 的关系，探讨了玻意耳定律的失效与气液相变。
- $T > T_c$ 时，单纯加压不足以使气体液化

- 理论解释：1872年，荷兰科学家范德瓦耳斯 (J. D. van der Waals) 发表了博士论文《论气态和液态的连续性》
- $\left(p + \frac{a}{v_m^2}\right)\left(v_m - b\right) = RT$
- *a*: 分子间相互作用；*b*: 分子体积
- 统一描述气体与液体及气液相变

气体液化

- 1877年，法国科学家盖勒特 (L. Cailletet) 和瑞士科学家毕克特 (R. Pictet) 采用低温加压方法相互独立地几乎同时实现氧的液化，观察到雾状物（液氧：标准大气压下沸点 90.19 K）
- 液氩（87.3 K）；液氮（77 K）
- 1898年，英国科学家杜瓦 (J. Dewar) 实现氢气液化 (20.28 K)
- 1908年，荷兰科学家昂内斯（K. Onnes）实现最后一种自然气体氦的液化（4.18 K）

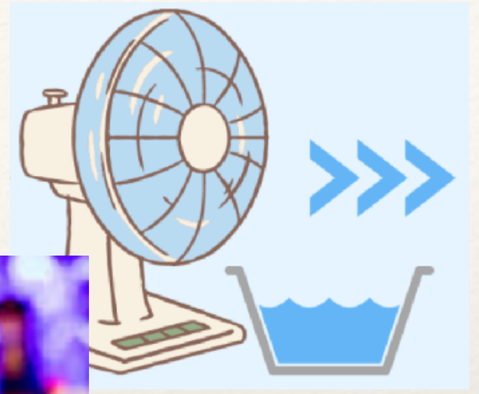


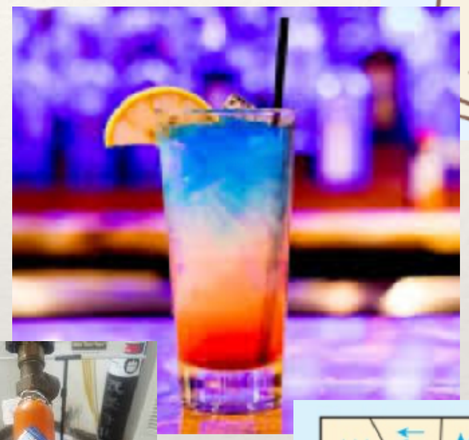
- 新起点：更低温的追求；超导与超流的研究……

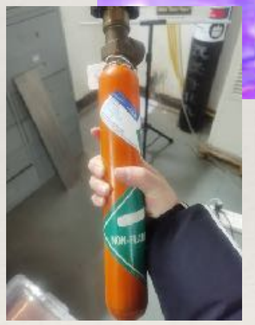
八仙过海——制冷奇招

利用熵增过程吸热降温 — $dS = dQ/T$

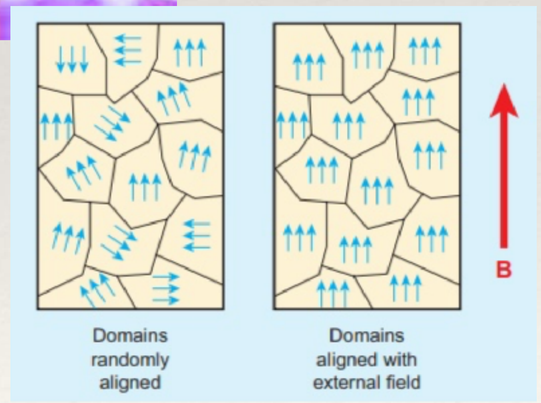
- 蒸发制冷：用扩散泵抽走低温容器内液氦表面的蒸汽，可达0.83 K；^{3}He沸点比^{4}He低，蒸发制冷可达0.3 K。
- 稀释制冷：^{3}He与^{4}He溶液，高浓度^{3}He在上，稀溶液在下，^{3}He从上到下的扩散为熵增过程；不断抽走下方溶液中的^{3}He，维持扩散，温度可达 mK。
- 绝热去磁：磁场中磁性材料内磁畴沿磁场方向排列，撤去磁场后磁畴转为混乱排列，熵增，温度可达 μK （子系统可达 nK）。





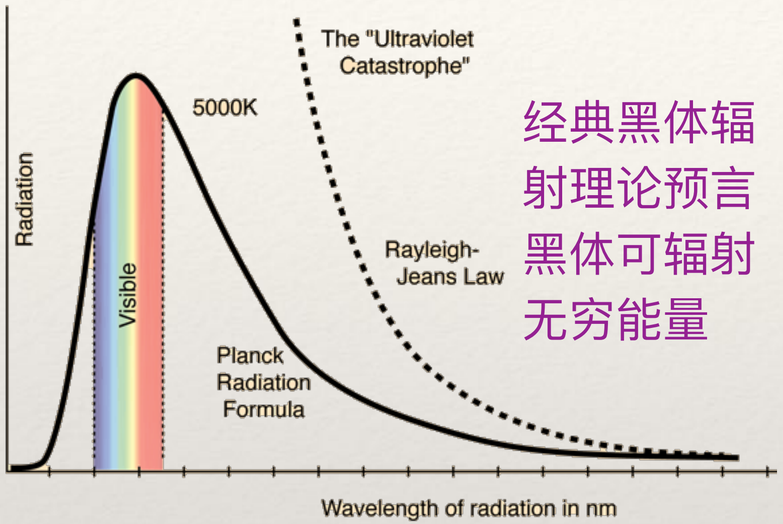


^{3}He (稀有)



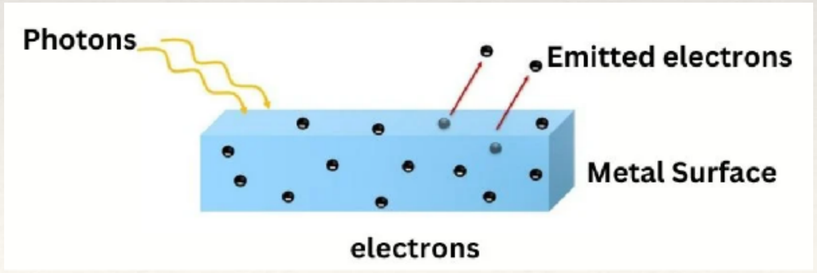
激光制冷——热力学与光学的相互成就

紫外灾难



经典黑体辐射理论预言黑体可辐射无穷能量

光电效应：$\mathrm{KE}_{\max} = h\nu - \phi$



- 普朗克：电磁波只能被一份一份(quanta)的辐射/吸收。
- 爱因斯坦：气体分子组成的理想气体 $S \propto \ln V$，空腔中的光也因如此 → 光由光子组成；论文最后讨论了勒纳德 (P. Lenard) 测到的光电效应 (金属表面发射电子的能量与照射光的波长有关)，10年后被密立根 (R. A. Milliken) 精确检验。

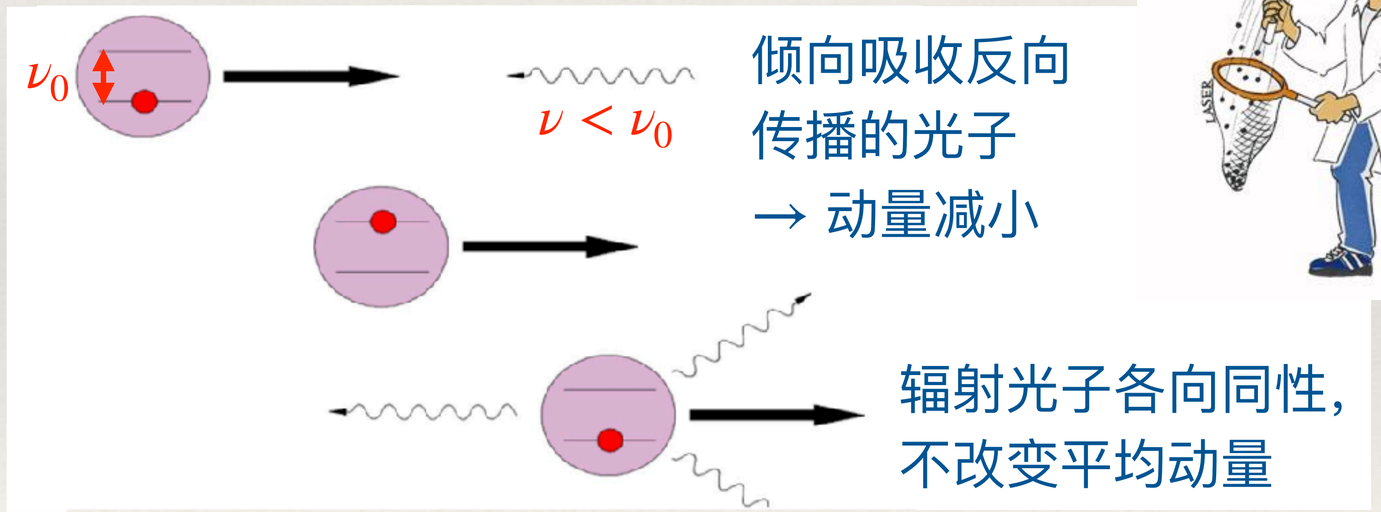
(1905)

6. *Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt;*
von A. Einstein.

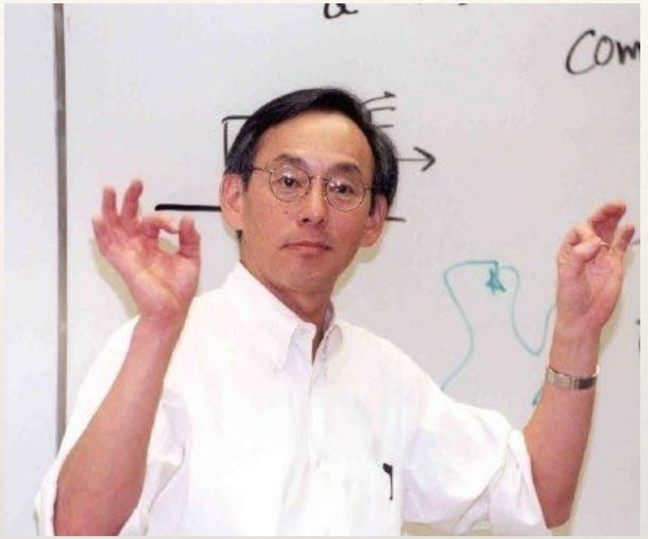
激光制冷——热力学与光学的相互成就

激光：原子受激辐射产生的高纯频率的光（核外电子吸收光子跃迁至高能级，再跃迁回低能级时发射的光子）

原子吸收激光 + 多普勒效应



降温至10 μK 以下



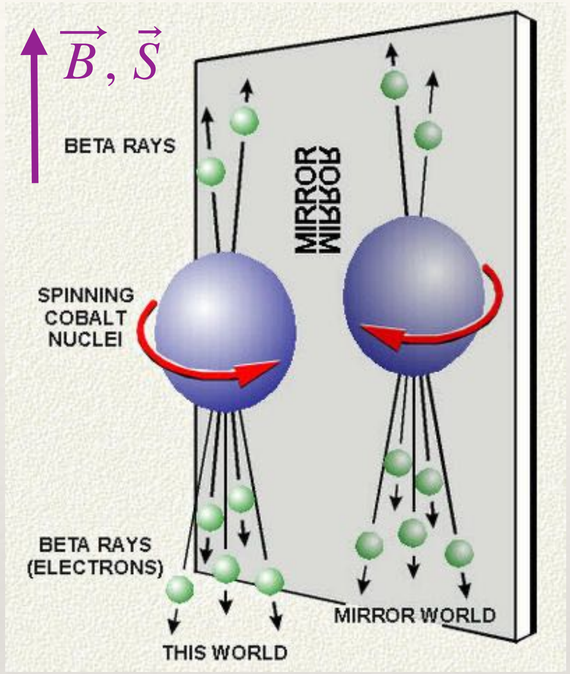
朱棣文
(Steven Chu)

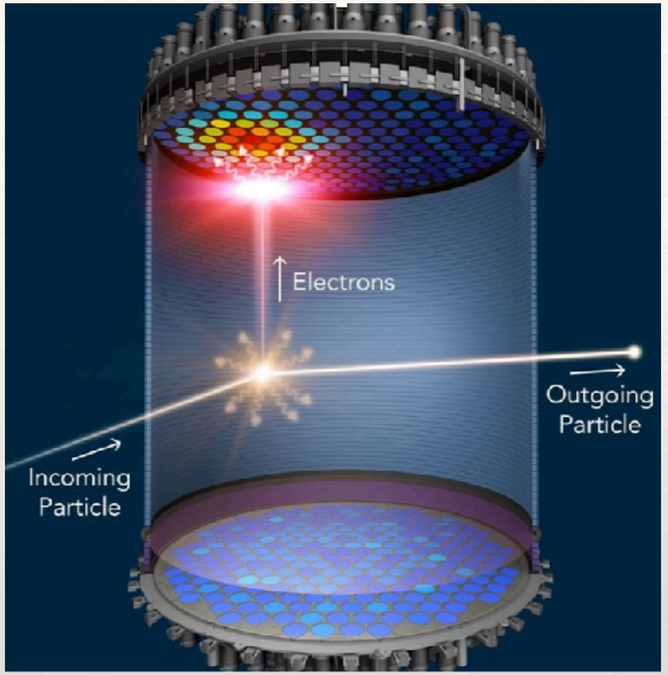
1997年诺贝尔物理学奖

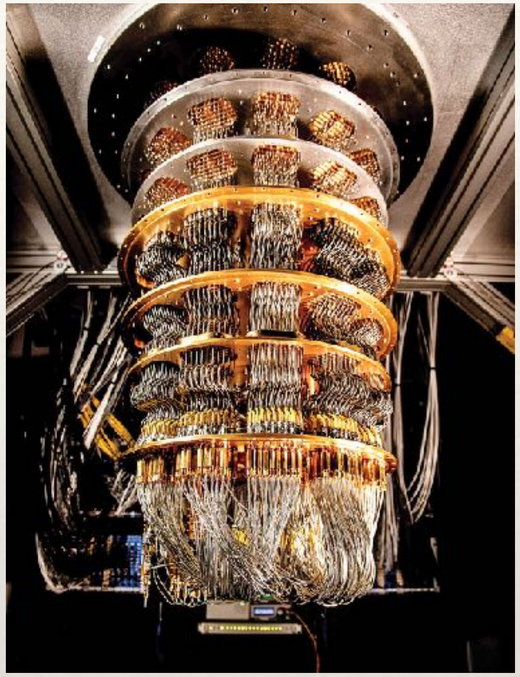
Steven Chu, Claude Cohen-Tannoudji and William D. Phillips

利用激光冷却与束缚原子

制冷（压制热噪声）——通向微观世界的钥匙





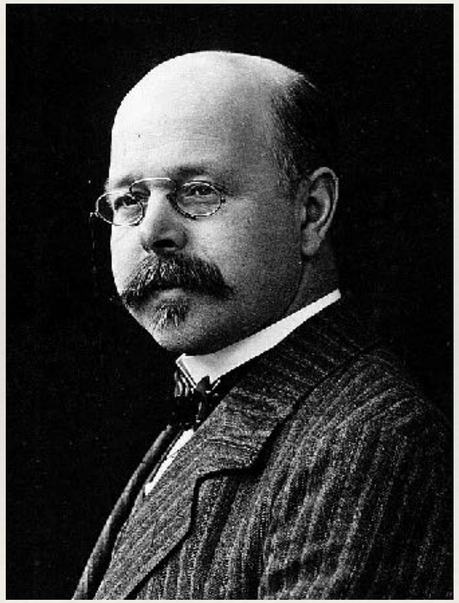


- 吴健雄用绝热去磁获得低温，利用钴-60的自旋趋向验证核衰变过程中的宇称不守恒。
- 寻找暗物质与无中微子双β衰变等实验，需在低温环境下探测核反应过程中产生的微弱能量
- 量子计算机，需要用低温维持量子比特（qubit）脆弱的的量子态并对其操作，实现量子计算

低温下的低熵世界——热力学第三定律

热力学第二定律的遗留问题：$S_B - S_A = \int_R \frac{dQ}{T}$，只给出相对变化，没给定绝对的参考零点

“势能”零点怎么取?



Walther Nernst
1864-1941

- 1906年，德国物理化学家能斯特在研究低温下各种化学反应性质时，总结出一个普遍规律：凝聚系统（液体或固体）的熵变在等温可逆过程中随温度趋于零而趋于零。

$$\lim_{T\to 0} (\Delta S)_T = 0$$

（绝对零点）

- 所有状态在零温时有共同的熵，因此可将零温时的熵定为零。

热力学第三定律

- 绝对熵：$S = \int_0^T \frac{dQ}{T}$
- 能斯特定理后来被称为“热力学第三定律”
- 能斯特定理的推论（与能斯特定理等价）：“不可能通过有限步骤将系统的温度降到绝对零度”（更为人熟知的热力学第三定律表述）
- 热力学第三定律的本质是量子效应！（热容在时趋于零）

为何称“定理”为“定律”？

重温热力学三定律的意义

第零定律：定义了什么是温度

第一定律：定义了什么是热量

第二定律：定义了什么是熵

第三定律：定义了熵的零点

热力学底层机制的思考

热力学：研究宏观物理量满足的普适规律的学科；建立于实验观测，尚不涉及微观解释。

知其然而不知其所以然？需要微观解释吗？

Wilhelm Ostwald
1853-1932

19世纪下半叶的两派之争：

- 满足于热力学理论，提出唯能论观点，在分子和原子尚未被观测到的时代不接受热力学的微观分子运动解释（马赫，奥斯特瓦尔德）
- 探究热力学底下的微观层次中的原子机制（代表：玻尔兹曼）

Ludwig Boltzmann
1844-1906

学术之争

- 1895年在吕贝克召开的德国自然科学讨论会之后，年轻的索末菲（A. Sommerfeld）感慨道：

  “玻尔兹曼与奥斯特瓦尔德之争仿佛是一头雄牛与灵巧剑手之间的一场决斗。但是这一次，尽管剑手的技艺高超，最后还是雄牛压倒了斗牛士。玻尔兹曼的论点赢得了胜利。我们这些年轻的数学家都站在他这一边。”

- 不是所有人都同意索末菲的感受，包括玻尔兹曼本人：

  “我意识到我只是一个软弱无力地与时代潮流抗争的个人，但仍在我力所能及的范围内为这方面做出些贡献，使得一旦气体理论复苏之后，不需要重新发现许多东西。”

- 1906年，玻尔兹曼自杀于海边小城杜伊诺。

- 1905年，爱因斯坦发布布朗运动的重要论文；随后，佩兰（J. Perrin）的实验观测为分子的存在提供了强有力的佐证，打破分子、原子不可观测的神话。

- 1908年，奥斯特瓦尔德主动宣布：

  “原子假说已经成为一种基础巩固的科学理论。”

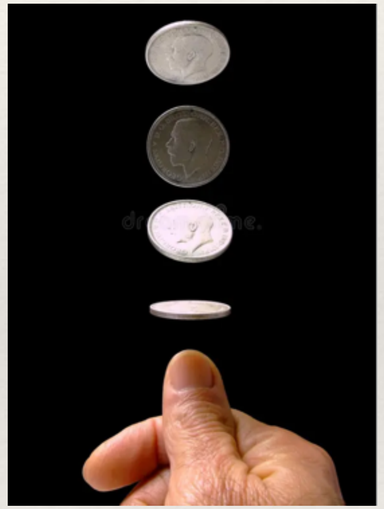
统计物理：热力学的坚实后盾

微观：大量粒子的运动，整体行为服从统计规律 ⟶ 宏观：热力学定律

“等几率原理”：处在平衡态的孤立系统，系统处于各种可能的微观状态的几率是相等的。（统计物理中唯一的假设）

- 微观世界人人平等！只要某个微观状态可以出现（不被物理规律所禁止），其出现的概率就与其它微观状态相同。

  例：执4枚硬币组成“宏观”系统，每个硬币可有2个“微观”状态 (正或反)；系统可能的“微观”状态有：正正正正, 反正正正，正反正正, 正正反正, 正正正反 …… 反反反反, 共16种可能；每个状态的概率均为1/16。



- 宏观状态出现的概率取决于该宏观状态可以对应多少个微观状态。

  例：系统有三正一反的概率？ 4/16 = 1/4

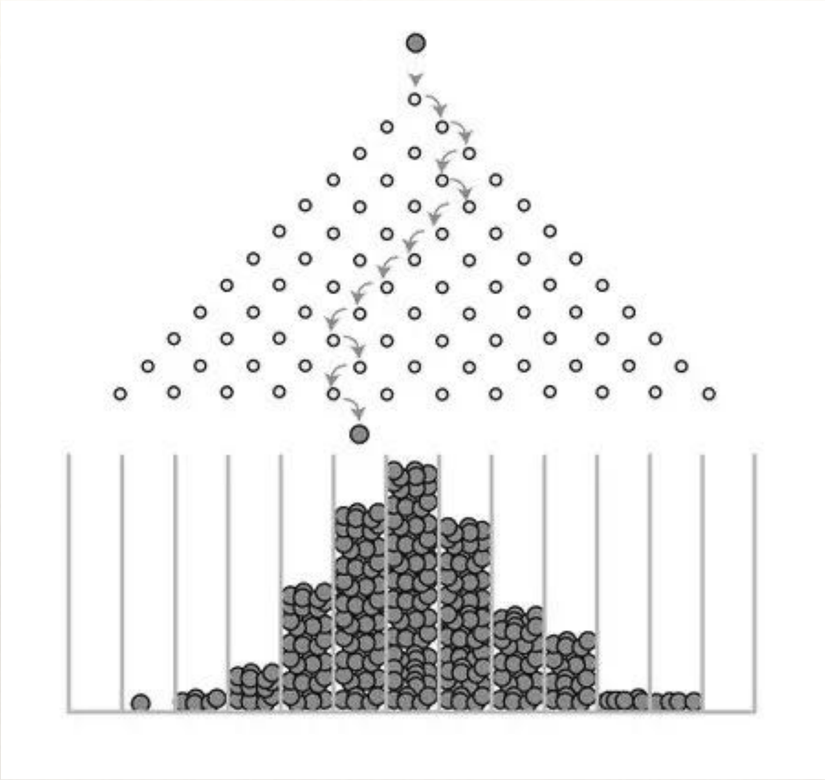
分布与最可几分布

- 分布：每个微观状态（正或反）上有几个微观粒子（硬币）？一个分布对应一个宏观状态

可能的分布	可能的微观状态	宏观状态的概率
4正0反	正正正正	1/16
3正1反	反正正正，正反正正，正正反正，正正正反	4/16
2正2反	反反正正，反正反正，反正正反，正反反正，正反正反，正正反反	6/16
1正3反	正反反反，反正反反，反反正反，反反反正	4/16
0正4反	反反反反	1/16

- 最可几（概然）分布：概率最大的分布。

演示实验：高尔顿板



什么对应微观状态？什么对应宏观状态？

- 微观状态：小球自上而下的路径的集合
- 宏观状态：下方格子中的小球数的分布
- 最可几分布：正态（高斯）分布

- 对于粒子数很大的真实物理系统，最可几分布的概率通常远大于其它分布，即系统几乎只处于最可几分布。

不朽的丰碑

- 微观状态的等概率原理 + 极值的数学求解 → 宏观状态 → 所有热力学量

谁能与我媲美?

$\vec{F} = m\vec{a}$？ $E = mc^2$？

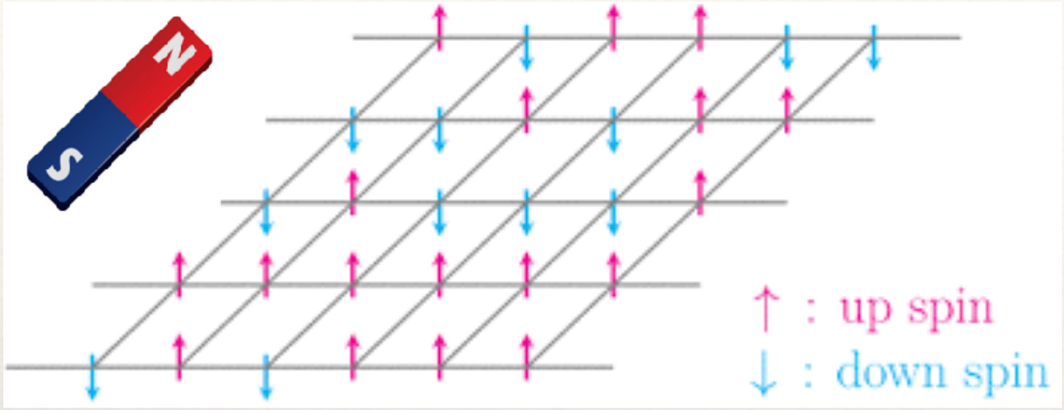
- 熵的微观解释（统计熵）

$$S = k \ln W$$

(*W*: 系统的微观状态数，*k*: 玻尔兹曼常数)

- 宏观系统对应的微观状态数越大，熵越大
- 达到平衡态时，宏观系统处于微观状态数最大的状态，即熵最大的状态
- 孤立系统演化过程中有 $\Delta S \geq 0$ （热力学第二定律）

熵与混乱度



- 磁铁为何有磁性?

  内部磁性原子（小磁针）沿同一方向规则排列，对外显磁性

  $E_{ij} = -J\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$ （同向排列能量低）

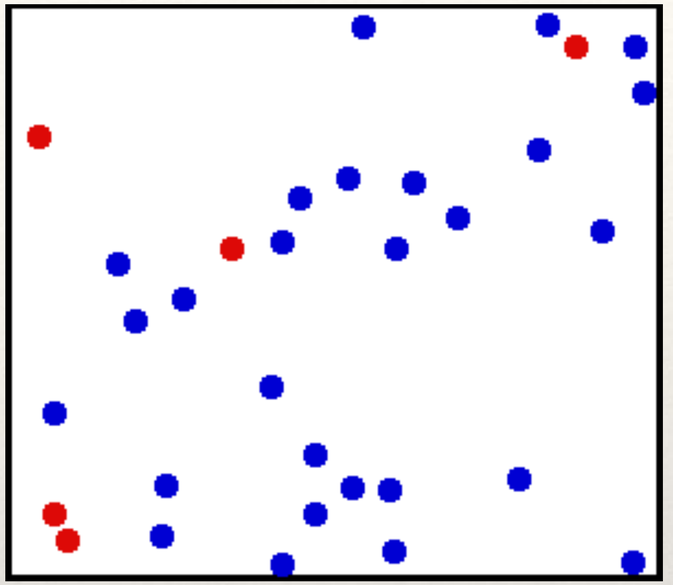
- 零温下（无热运动干扰），所有小磁针按同一方向排列（完全有序），系统微观状态数 $W = 1$，$S = k\ln W = 0$ （热力学第三定律）
- 非零温时，热运动干扰小磁针有序排列，如 N 个小磁针中有 N_0 个向上排列，其余向下排列，$W = C_N^{N_0} = N!/[N_0!(N-N_0)!]$，$S \neq 0$
- 极高温时，热运动能量远大于小磁针间的相互作用能量，小磁针完全混乱排列，$W = 2^N$，$S = Nk\ln 2$ 达到极大值

微观可逆 → 宏观不可逆

- 描述粒子分布函数随时间演化的方程：Boltzmann方程

  $f(\vec{x},\vec{p},t)$: t 时刻，在相空间中一点 $(\vec{x},\vec{p})$ 附近的粒子数密度

$$\frac{df}{dt}=\frac{\partial f}{\partial t}+\vec{v}\cdot\nabla_{\vec{x}}f+\vec{F}\cdot\nabla_{\vec{p}}f=C[f]$$



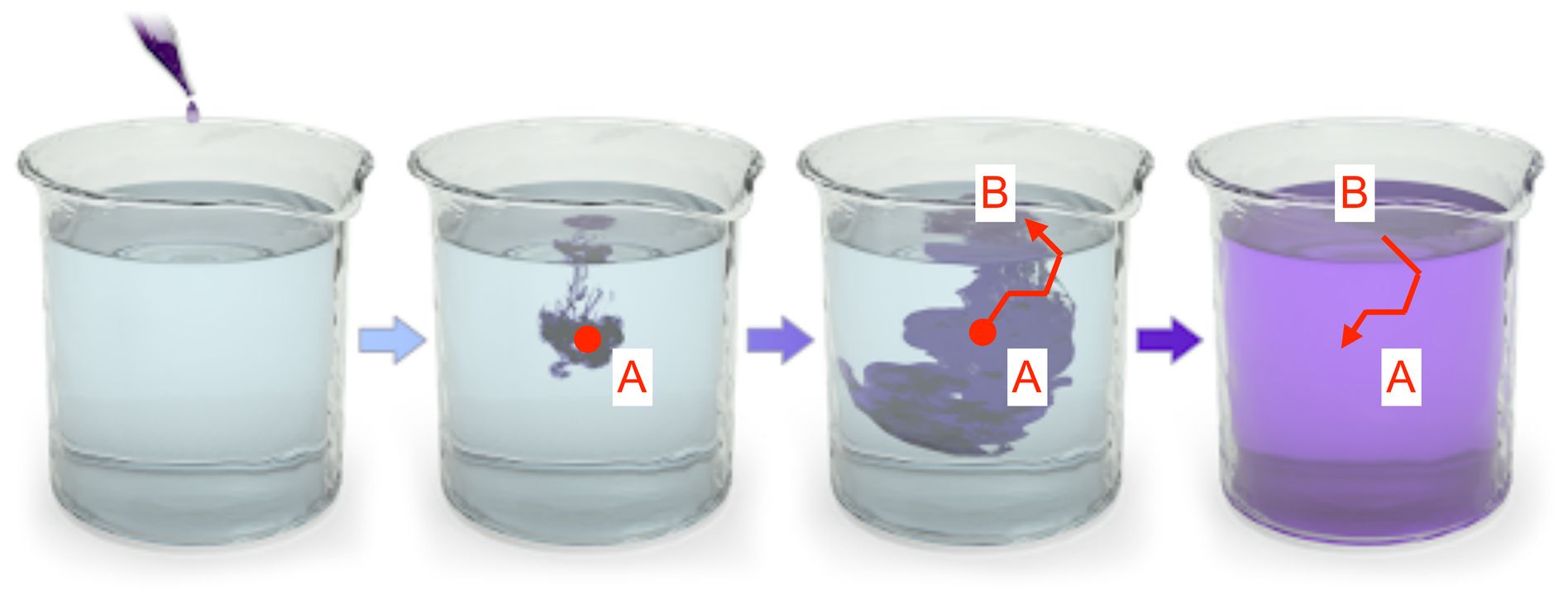
- $C[f]$：碰撞积分，依据微观粒子间具体的碰撞过程求解

  （微观过程可逆）

- 玻尔兹曼引入 H 函数：$H=\int f\ln f\,d^3p$，并证明 $\frac{dH}{dt}\le 0$ (达到平衡态时取等号)

- 可以证明 $S=-kVH+$ 常数，因此 $\frac{dS}{dt}\ge 0$（宏观过程不可逆）

微观可逆 → 宏观不可逆



- 单个墨水分子，从A到B的概率与其沿着逆路径从B到A的概率相等（可逆）
- 多个墨水分子从各处同时回到A的概率 ≪ 它们从A扩散至各处的概率（不可逆）
- 均匀分布（混乱）的相空间 ≫ 全部集中于A点（有序）的相空间 （统计的意义）

统计力学中的热力学定律

回顾：

- 统计熵 $S = k \ln W$，热平衡时系统处于 W 最大的状态，H 定理 → 第二定律
- 零温下，系统内所有粒子均处于能量最低的状态，$W = 1, S = 0$ → 第三定律

第零定律

- 一个系统达到热平衡 = W 最大，考虑到系统总能量一定（约束条件），数学上相当于求解满足一定约束条件的极值问题（拉格朗日乘子法），1个约束条件需引入1个拉格朗日乘子（物理上可解释为温度）
- 两系统 A 与 B 达到热平衡，E_A+E_B 为定值，仍是1个约束条件，只有1个拉格朗日乘子 → 达到热平衡的两个系统具有相同的温度（第零定律）

统计力学中的热力学定律

第一定律

内能的微观解释: $U = E_{\text{tot}} = \sum_l a_l \varepsilon_l$

l: 微观粒子可处的状态

a_l: 处于状态 l 的粒子数

ε_l: 单个粒子处于状态 l 时的能量

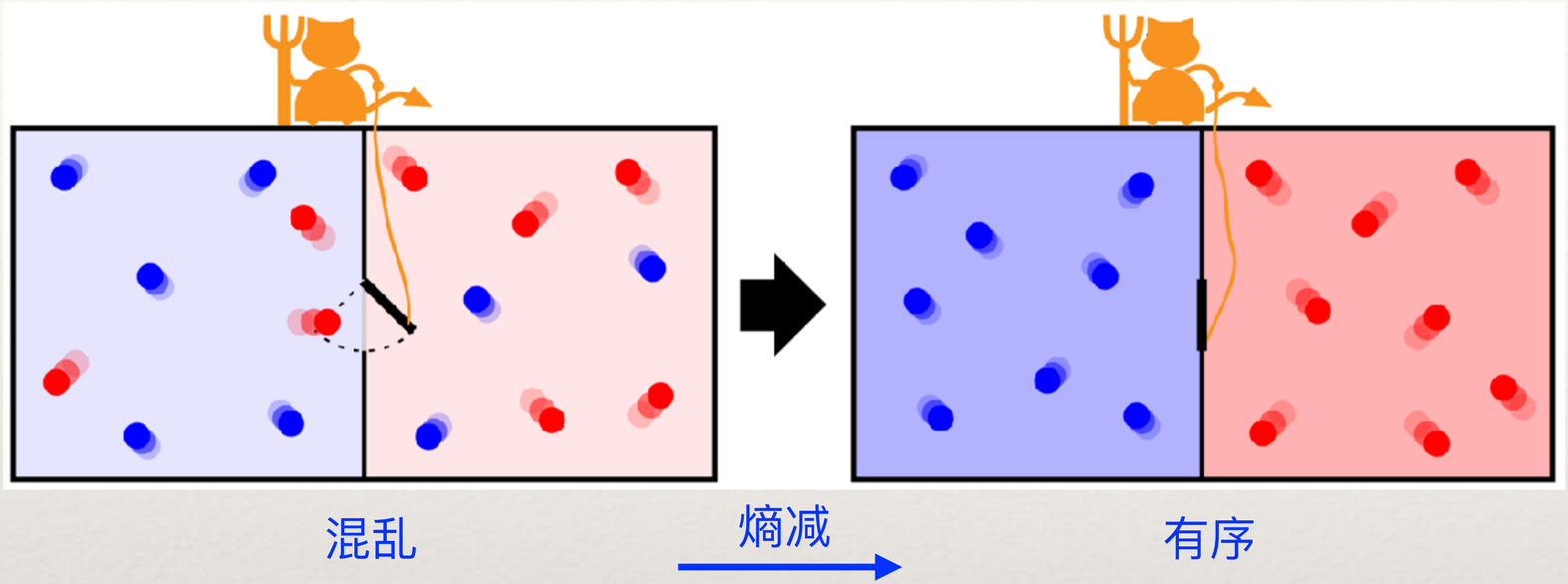
$$\rightarrow \quad dU = \sum_l a_l d\varepsilon_l + \varepsilon_l da_l$$

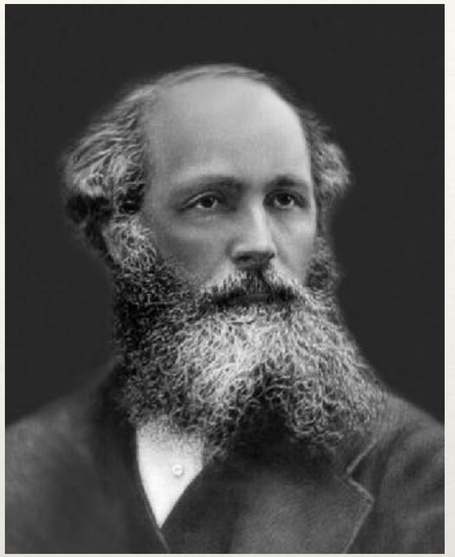
* 用微观可对应的能量与功定义宏观特有的热量

每个状态的粒子数不变，处于某状态上的能量改变，微观上对应于外界对系统做功 dW。

定义为吸热 dQ。 物理含义：各微观状态不变，粒子数再各状态间重新分布。无直接的微观物理量对应。由此得到的热量被可进一步表达为 $dQ = TdS$, 其中 $S = k \ln W$。

麦克斯韦妖





James Clerk Maxwell
1831-1879

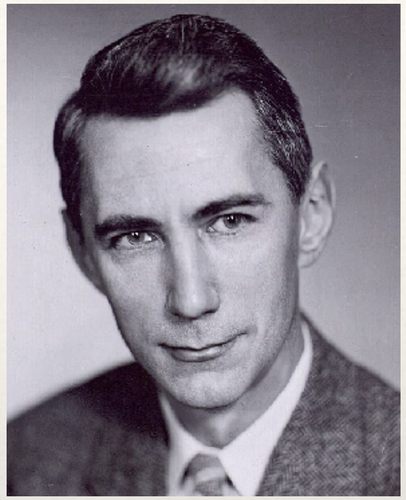
- 1867年麦克斯韦在致友人泰特的信中提到：

  “一个有限的生灵，他单凭观察就能通晓所有分子的轨迹和速度，但除了开关一个小孔外，不能做功。它守住容器壁上的小孔，让快速运动的分子单向穿过小孔，导致热的部分变得更热，冷的部分变得更冷。无需做功，只用了一个敏于观察、手指灵巧的生灵所具有的智能。”

- 热力学第二定律从在漏洞吗？或是你有和方法降妖除魔？

信息不是白给的!

- 1948年贝尔实验室的电气工程师香农发表了有关信息理论的一系列论文，为信息论奠定了基础。
- 当时也在贝尔实验室工作的布里渊随即将信息论与统计物理联系起来考虑，1956年发表专著《科学与信息论》。
- 麦克斯韦妖需要接收到有关分子运动的信息后才能操作匝门来减少系统的熵。信息的取得会导致环境中熵的增大，而操作匝门所减少的熵不能超过前者。系统的熵减过程可视为信息对妖的作用引起的，故信息应视为系统熵的负项。麦克斯韦妖是一个可从外部引入负熵的开放系统。



Claude Shannon 1916-2001

Léon Brillouin 1889-1969

信息熵（香农熵）

- 事件存在的可能性 P；若均匀分布，特定事件出现概率为 $1/P$

  例：1 个二进制 bit, $P = 2$; 26个字母, $P = 26$; 掷骰子前, $P = 6$

- 信息熵：$S = k \ln P$ （P 可对应微观状态数）

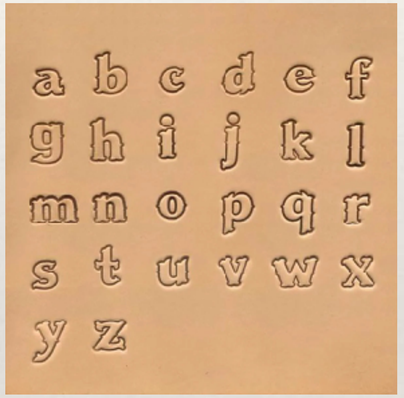
- 信息熵的变化：$\Delta S = k(\ln P_\mathrm{f} - \ln P_\mathrm{i})$

  例：掷骰子前，$P_\mathrm{i} = 6$；掷骰子后，若告知确定数字，$P_\mathrm{f} = 1$；若告知得到的是偶数，$P_\mathrm{f} = 3$；有 $P_\mathrm{f} < P_\mathrm{i}$

- 获得信息相当于向系统引入负熵 $\Delta S = k(\ln P_\mathrm{f} - \ln P_\mathrm{i}) < 0$

- 麦克斯韦妖通过获得气体分子运动的信息减少了系统的熵

- 信息的生成、存储和传递需要消耗能量，是熵增过程；系统与环境的总熵不会减小；不违背热力学第二定律



人工智能的基石

Nobel Prize in Physics 2024

© Nobel Prize Outreach. Photo: Nanaka Adachi

John J. Hopfield

Prize share: 1/2

© Nobel Prize Outreach. Photo: Clément Morin

Geoffrey Hinton

Prize share: 1/2

"for foundational discoveries and inventions that enable machine learning with artificial neural networks"

Proc. Natl. Acad. Sci. USA
Vol. 79, pp. 2554–2558, April 1982
Biophysics

具有涌现集体计算能力的神经网络和物理系统

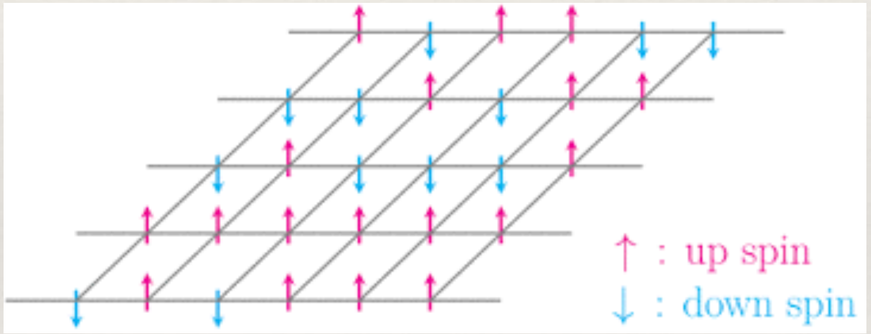
Neural networks and physical systems with emergent collective computational abilities

(associative memory/parallel processing/categorization/content-addressable memory/fail-soft devices)

J. J. HOPFIELD

Division of Chemistry and Biology, California Institute of Technology, Pasadena, California 91125; and Bell Laboratories, Murray Hill, New Jersey 07974

Contributed by John J. Hopfield, January 15, 1982



$$E = -\frac{1}{2}\sum\sum_{i\neq j} T_{ij}V_iV_j \ .$$

$$\Delta E = -\Delta V_i \sum_{j\neq i'} T_{ij}V_j \ .$$

$$\ln M = -\sum p_i \ln p_i \ .$$

.....

把小磁针想象为神经元，小磁针间相互作用想象为神经元之间的信号传递，利用小磁针翻转后达到的稳定构型模拟人脑对信息的记忆。

与热力学相关的诺贝尔物理学奖

- 1910：范德瓦耳斯，气体与液体方程
- 1911：维恩，热辐射定律
- 1913：昂内斯，低温下氦的液化
- 1921：爱因斯坦，光电效应
- 1926：佩兰，布朗运动统计验证
- 1928：理查森，热离子研究
- 1962：朗道，相变唯象理论
- 1968：昂萨格，非平衡动力学 （化学奖）
- 1970：阿尔文/奈尔，磁流体、铁磁与固体物理
- 1972：巴丁/库珀/施里弗，BCS超导理论
- 1977：安德森/莫特/凡扶累克，磁性和无序体系电子结构
- 1977：普利高津，耗散结构（化学奖）
- 1978：卡皮查等，低温物理
- 1982：威尔逊，重整化群
- 1987：贝德诺尔茨/米勒，陶瓷材料的超导性
- 1991：德热纳，复杂系统研究
- 1996：李/奥谢罗夫/理查森，氦-3超流
- 1997：朱棣文/塔努吉/菲利普斯，激光冷却
- 2001：康奈尔/克特勒/韦曼，玻色爱因斯坦凝聚
- 2003：阿布里科索夫/金茨堡/莱格特，超导超流
- 2016：索利斯/霍尔丹/科斯特利茨，拓扑相变
- 2021：帕里西等，复杂系统理论
- 2024：霍普菲尔德/辛顿，神经网络

总结

冷与热的探索

热机效率的追求

第零定律：温度

第一定律：热量

第二定律：熵与时间之矢

第三定律：熵的零点

描述多体系统的普适规律

推动物理、化学、信息学与人工智能等多领域的发展

低温的追求

坚实的基础：

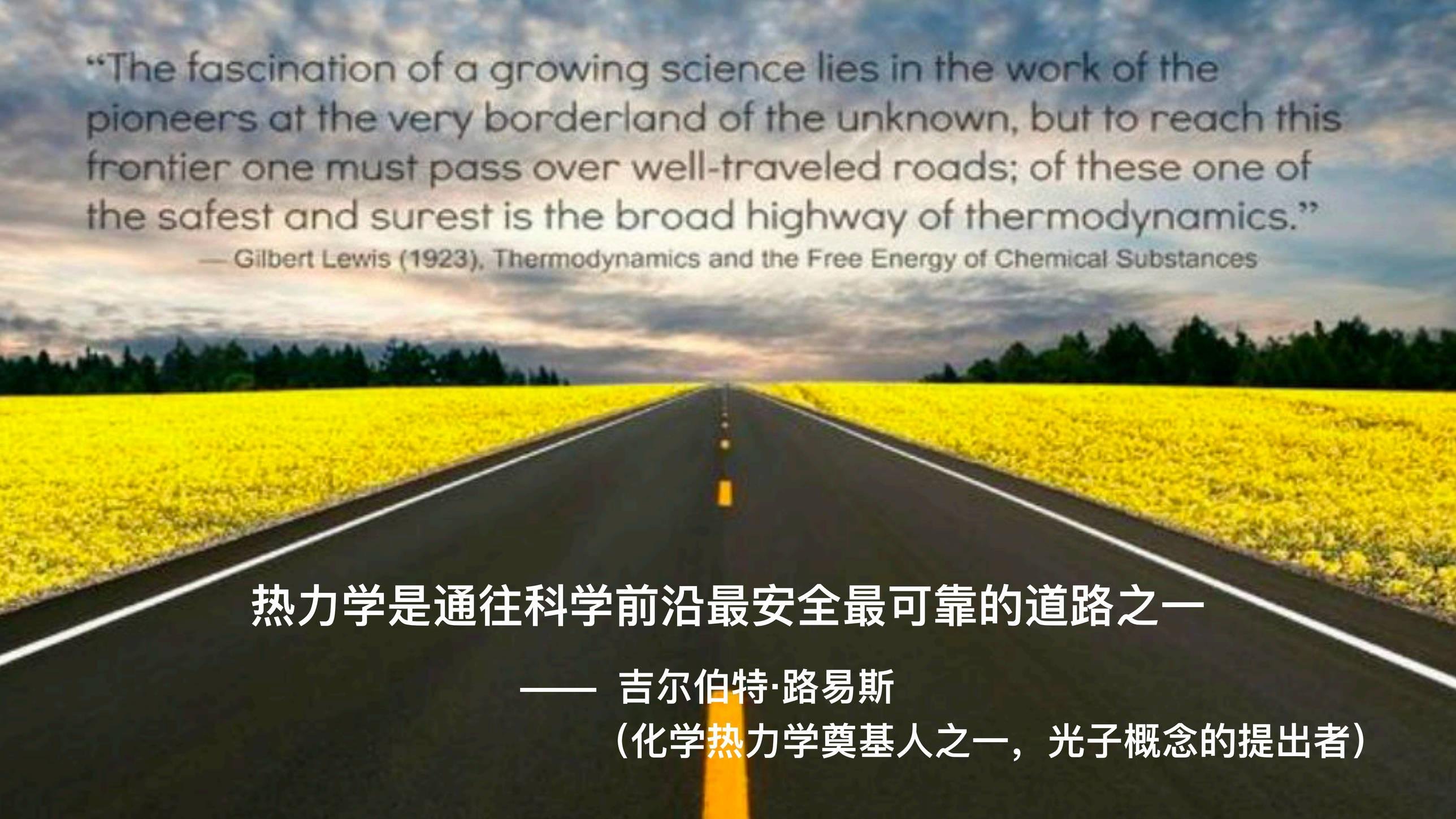
只依赖于“等几率原理”的统计物理

结语

- 爱因斯坦：“热力学是唯一关切普适性内容的物理理论，在其基本概念应用框架内绝不会被推翻。”

  “Thermodynamics is the only physical theory of universal content which, within the framework of the applicability of its basic concepts, I am convinced will never be overthrown.”

- 坊间有言：如果你的理论和量子力学有冲突，那可能是量子力学错了；如果你的理论和相对论有冲突，那可能是相对论错了。但是，如果你的理论和热力学有冲突，你先洗洗睡吧！



热力学是通往科学前沿最安全最可靠的道路之一

—— 吉尔伯特·路易斯

（化学热力学奠基人之一，光子概念的提出者）

思考题

- 进化论告诉我们生物从低阶向高阶不断进化，有序性不断增强。这与热力学第二定律矛盾吗?
- 宇宙大爆炸初期一片混沌，极度无序，但演化过程中会形成有序的星系结构，这与热力学第二定律矛盾吗?
- 宇宙的最终结局会是怎样?