

第 24 讲 热力学第二定律 卡诺定理

克劳修斯熵 热力学第二定律的统计意义

教学要求：

了解熵增和热寂。理解可逆过程与不可逆过程、卡诺定理。掌握并应用热力学第二定律。

重点与难点：

重点：热力学第二定律。

难点：可逆过程。

8.6 热力学第二定律

热力学第一定律指出了热力学过程中的能量守恒关系。但人们在研究热机工作原理时发现，满足能量守恒的热力学过程不一定都能进行。实际的热力学过程都只能按一定的方向进行，而热力学第一定律并没有阐述系统变化进行的方向。热力学第二定律就是关于自然过程方向性的规律。

8.6.1 开尔文表述

热力学第一定律表明违背能量守恒定律的第一类永动机不可能制成。那么如何在不违背

热力学第一定律的条件下，尽可能地提高热机效率呢？分析热机效率公式 $\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$

表明，只有在 $Q_2 = 0$ ，只不需要低温热源，只存在一个单一温度的热源，这个热机能达到最大的效率 $\eta = 100\%$ 。如图 8-18 所示为 $\eta = 100\%$ 的热机工作示意图。这就是说，如果在一个循环中，只从单一热源吸收热量，并使之全部转化为机械功（这不违背能量守恒定律），循环效率可达到 100%，这个结论是

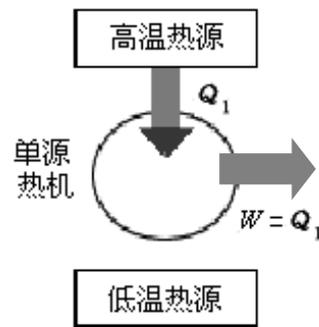


图 8-18 $\eta = 100\%$ 热机工作示意图

非常引人关注的。有人计算过，如果单一热源热机可以实现，使它从海水这一单一热源吸热而完全变为有用功，那么海水的温度只要降低 0.01K，所做的功就可供全世界所有工厂一千多年之用！

然而长期实践表明，循环效率达 100% 的热机虽然没有违反热力学第一定律，但是却不能制造出来，这表示自然界有些过程虽然没有违背能量守恒定律，但是它仍然不可能实现。

在这个基础上，开尔文在 1851 年，提出了一条重要规律，称为热力学第二定律。这一定律表述为：不可能制成一种循环动作的热机，它只从一个单一温度的热源吸取热量，并使其全部变为有用功，而不引起其它变化。此即热力学第二定律的开尔文表述。

在开尔文表述中“循环动作”、“单一热源”、“不引起其它变化”是三个关键条件。若不满足“循环动作”，“不引起其它变化”，那么如气缸中理想气体作等温膨胀时，气体从恒温热源吸收的热量就可以全部用来对外做功。但显然该过程不是循环动作的热机，而且又产生了其它变化，如气体的压强和体积的变化。“单一热源”是指温度均匀并且恒定不变的热源。若非如此，则工质就可以从热源中温度较高的部分吸热而向热源中温度较低的部分放热。这与放热为零的要求不符，且实际上就相当于两个以上热源了。

只从单一热源吸收热量，并使之全部转化为机械功；它不需要冷源，也没有释放出热量。这种热机被称为第二类永动机。所以热力学第二定律亦可表达为：第二类永动机是不可能实现的。

8.6.2 克劳修斯表述

开尔文表述从正循环的热机效率极限问题出发，总结出热力学第二定律。我们还可以从逆循环制冷机角度分析致冷系数极限从而导出热力学第二定律的另一等价表述。由致冷系数

$\omega = \frac{Q_2}{|W_{\text{净}}|}$ 可以看出，为了完成从低温热源搬运热量到高温热源，必须有外界做功 $W_{\text{净}}$ ，如果

不需外界做功，即 $W_{\text{净}} = 0$ ，则致冷机的致冷系数 $\omega = \frac{Q_2}{|W_{\text{净}}|} \rightarrow \infty$ 。即不需外界做功，热量

自动地从低温热源迁移至高温热源，这是否可能呢？在热传递过程中，热量能自动地从高温物体流向低温物体，而相反的过程（虽然没有违背能量守恒定律）决不会实现。这说明热传递的过程也有个进行方向的问题。1850 年德国物理学家克劳修斯在总结前人大量观察和实验的基础上提出：热量不可能自动地从低温物体传向高温物体。此即热力学第二定律的克劳修斯表述。在克劳修斯表述中“自动地”是一个关键词，意思是，不需要消耗外界能量，热量可直接地从低温物体传向高温物体，但这是不可能的。如制冷机中是通过外力做功才迫使热量从低温物体传向高温物体的。

热力学第二定律的两种表述表面上看是各自独立，由于其内在实质的同一性，所以两种表述是完全等价的。我们可以采用反证法来证实，即如果两种表述之一不成立，则另一表述亦不成立。

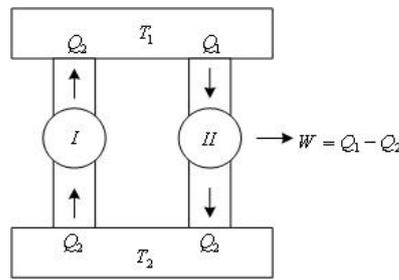


图 8-19 如果违反克劳修斯表述则必违背开尔文表述

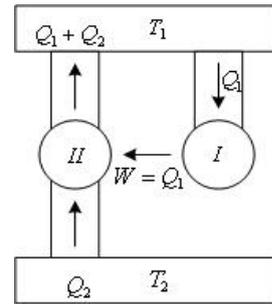


图 8-20 如果违反开尔文表述则必违背克劳修斯表述

先证违背克劳修斯表述，必然违背开尔文表述。假设克劳修斯表述不成立，即允许有一种装置 I，能使热量 Q_2 自动地从低温热源传向高温热源，而不引起其它变化。这时我们把违背克劳修斯表述装置 I 与一部卡诺热机 II 组成复合机，如图 8-19 所示。在一次循环中，低温热源没有变化；从高温热源放热 $Q_1 - Q_2$ ，对外做功 $W_{\text{净}} = Q_1 - Q_2$ ，其效果是从单一热源吸热完全变为有用功，而没产生其它影响，显然这违背了开尔文表述。

再证违背开尔文表述，必然违背克劳修斯表述。假设开尔文表述不成立，即允许有一种装置 I，能从单一热源 T_1 吸热 Q_1 ，并完全变为功 $W_{\text{净}}$ 而不产生其它影响。这时可在热源 T_1 （高温热源）和 T_2 （低温热源）之间设计一卡诺致冷机 II，如图 8-20 所示，把 I、II 看成联合机。致冷机 II 接受装置 I 对外做的功 $W_{\text{净}}$ ，从低温热源吸热 Q_2 ，向高温热源放热 $Q_1 + Q_2$ ，则在一次循环中，低温热源放热 Q_2 ，高温热源吸热 Q_2 ；即相当于热量 Q_2 自动从低温热源传到高温热源，显然，这违背了克劳修斯表述。

至此我们证明了热力学第二定律的两种表述的等价性。

8.6.3 自然过程的方向性

在一个不受外界影响的孤立系统内自动进行的过程叫自然过程。热力学第二定律表明与热现象有关的宏观自然过程都按一定的方向进行。

开尔文表述指出，在不引起其它变化或不产生其它影响的情况下，不可能把吸收的热量全部变为有用功，但是相反的过程，功全部变为热能是完全可能发生的。例如，单摆在摆动

过程中，由于空气阻力及悬点处摩擦力的作用，振幅逐渐减少，直到静止，过程中功转变为热量，机械能全部转化为内能，功变热是自动进行的。但这种能量形式的逆向变换，热变功却不会自动发生，虽然逆向变换不违反热力学第一定律。说明功热转换的过程是有方向性的。

当两个温度不同的物体相互接触时，热量总是自动地从高温物体传到低温物体，不会自动地从低温物体传到高温物体，而使高温物体的温度越来越高，低温物体的温度越来越低，尽管热量从低温物体传到高温物体的过程也不违反热力学第一定律。这个事实说明热传导过程也具有方向性，这与克劳修斯表述一致。

将盛有气体的绝热容器与一真空绝热容器接通时，气体会自动地向真空中膨胀，但是已经膨胀到真空中的气体，不会自动退回到膨胀前的容器中去，气体向真空中绝热自由膨胀的过程是自然过程，而相反的过程不能自动进行。

关于自然过程具有方向性的例子还有很多。上面所举各例的共同点是：系统可以从某一初态自动地过渡到某一末态，但逆过程不能自动进行。

8.6.4 可逆过程和不可逆过程

为了分析过程的方向性，进一步从理论上研究热力学过程的规律，需引入可逆过程和不可逆过程的概念。

设有一个过程，使系统从某个状态 1 经过一系列的中间状态，最后变化到另一个状态 2。如果使系统进行逆向变化，由状态 2 经历与原过程完全一样的那些中间状态，回复到原状态 1；并且在逆向变化的过程中，原过程对外界所产生的一切影响逐步地被一一消除，在外界不留丝毫痕迹，则由状态 1 到状态 2 的过程，称为**可逆过程**。反之，如果系统不能逆向回复到 1，或当系统在回复到初状态 1 的逆向过程中，引起外界的变化，在外界留下了痕迹，使外界不能回复原状，则由状态 1 到状态 2 的过程，称为**不可逆过程**。由上节讨论可知，一切宏观自然过程都是不可逆过程。此即热力学第二定律的宏观物理意义。

单纯的、无机械能耗散的机械过程是可逆的。例如：一个单摆，在没有空气阻力和其他摩擦力作用时，则当它离开某一位置后，经过一个周期又回到原来位置，且周围一切都没有变化，即它的摆动过程是可逆的。

无摩擦、无耗散(漏气、散热或电磁损耗等)的准静态过程是可逆的。以气体膨胀或压缩为例，如果过程进行得无限缓慢，使气体在过程中的每一时刻都处于平衡态，而且没有漏气、摩擦和散热等损耗，则当过程逆向进行时，就能重复原过程的所有中间状态而恢复原状，在外界也不留下任何痕迹。即在不考虑摩擦、漏气和散热等损耗的理想情形下，准静态过程是可逆的。

由若干个可逆过程组成的循环，叫做**可逆循环**。在一个循环中， 如果有一个分过程是不可逆的，即使其余各分过程都是可逆的，这个循环仍是不可逆循环。

由于准静态过程是理想的，实际过程不可能进行得无限缓慢，中间状态不可能都是平衡状态，所以逆过程也不可能逐一经过原来的一切中间状态。因此实际过程都是不可逆的。在事实上，可以实现的是和可逆过程非常接近的过程。因此利用可逆过程的概念得到的结论，是一种极限的情况，对现实具有指导意义。

卡诺循环，因每个分过程都是无摩擦、无耗散的准静态过程，所以卡诺机是理想化的、最简单的热机模型。

8.7 卡诺定理 克劳修斯熵

实际热力学过程的不可逆性说明自发进行的过程都将使系统的状态发生显著的变化，以致系统无法通过自身的力量回到初始状态。要使系统复原，必须依靠外界的作用，但这时又给外界造成无法消除的影响。这表明不可逆过程的初态和末态之间存在着重大差异，正是这种差异决定了过程的方向，能不能找到一个描述这种差异的态函数，并根据其大小来判断过程的方向，克劳修斯首先通过卡诺定理找到了这个态函数，并于 1865 年定名为 **entropy**，中文译作熵。

8.7.1 卡诺定理

从热力学第二定律，我们知道一切热机的效率都必然小于 1。若组成循环的每一个过程都是可逆过程，则称该循环为可逆循环。凡作可逆循环的热机或致冷机分别称为可逆热机或可逆致冷机，否则称为不可逆机。

为了提高热机的效率，卡诺从理论上进行了研究，提出了热机理论中非常重要的卡诺定理，它的具体内容是：

1 在相同的高温热源 (T_1) 与相同的低温热源 (T_2) 之间工作的一切可逆热机，不论用何种工质，它们的效率都相等，即

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

2 在相同的高温热源 (T_1) 与相同的低温热源 (T_2) 之间工作的一切不可逆热机，其效率都不可能大于(实际上是小于)工作在同样热源之间的可逆热机，即

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

卡诺定理的意义在于指出热机效率的上限,即任何实际热机效率都不可能超过 $1 - \frac{T_2}{T_1}$,

同时它也指出了提高热机效率的有效途径,即提高高温热源的温度,尽量降低低温热源的温度;使热机工质的循环过程尽量接近可逆循环。

8.7.2 克劳修斯熵公式

1865年,克劳修斯就通过将卡诺定理推广,得出结论:一个热力学系统由某平衡态 1 经**可逆过程**过渡到另一平衡态 2 时, $\frac{dQ}{T}$ 的积分与过程的具体形式(或者说与路径)无关。由此引进了一个由热力学系统的平衡态决定的函数并把其称为**熵**,以 S 表示。于是有,当系统由平衡态 1 变到平衡态 2 时,熵的增量为

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} \quad (8-36)$$

对于一个微小的可逆过程,有

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (8-37)$$

式(8-36)和式(8-37)叫**克劳修斯熵公式**。

以上是对可逆过程而言的。如果过程是不可逆的,则由于任何一个不可逆因素,如摩擦或非平衡过渡,在外界和系统交换能量的过程中,都会引起系统的微观状态数的额外增加,因而有

$$dS > \frac{dQ}{T} \quad (\text{不可逆过程}) \quad (8-38)$$

对有限的不可逆过程,将有

$$S_2 - S_1 > \int_1^2 \frac{dQ}{T} \quad (\text{不可逆过程}) \quad (8-39)$$

式(8-38)和式(8-39)叫做**克劳修斯不等式**,是不可逆过程的热力学第二定律表示式。

根据克劳修斯熵公式和不等式,可以对熵和过程的关系作以下讨论。

1 对于孤立系统中进行的可逆过程,由于 $dQ = 0$ 总等于零,根据式(8-37),就总有

$$dS = 0 \quad (\text{孤立系统,可逆过程})$$

2 如果孤立系统中进行了不可逆的实际过程,则由于 $dQ = 0$,式(8-38)给出

$$dS > 0 \quad (\text{孤立系统,不可逆过程})$$

3 对于任意系统的可逆绝热过程, 由于 $dQ = 0$, 所以也有 $\Delta S = 0$ 。因此, 任何系统的可逆绝热过程都是**等熵过程**。

利用第一定律公式 $dQ = dE + dW$, 对可逆过程又有 $dW = pdV$, 再由式 (8-7) 可得, 对于任一系统的可逆过程,

$$TdS = dE + pdV \quad (8-40)$$

式 (8-40) 是热力学的基本关系式。

克劳修斯熵的实用意义 对热力学过程的分析, 总是用宏观状态参量的变化来描述的。而克劳修斯熵公式将熵和系统的宏观参量相联系, 为具体计算熵与熵的变化提供了途径。

在热力学中, 我们主要根据式 (8-36) 来计算两平衡态之间熵的变化。在计算时应注意熵是系统的状态函数; 系统从一个平衡态变化到另一个平衡态, 熵的变化是确定的, 与过程是否可逆无关。如果系统由始态是经过不可逆过程到达末态的, 那么可以设计一个连接同样始、末两态的可逆过程来, 然后用式 (8-36) 来计算。熵值具有可加性, 因此大系统的熵变等于组成它的各个子系统的熵变之和, 全过程的熵变等于组成全过程的各子过程的熵变之和。

例 8-8 1mol 理想气体由初态 (T_1, V_1) 经某一过程到达末态 (T_2, V_2) , 求熵变。设气体的 $C_{V,m}$ 为常量。

解 利用式 (10-40) 与理想气体状态方程, 可得

$$\Delta S = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{dE + pdV}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{V,m} dT}{T} + R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = C_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

例 8-9 用克劳修斯熵公式计算 ν (mol) 理想气体体积从 V_1 绝热自由膨胀到 V_2 时的熵变。

解 这是不可逆过程。绝热容器中的理想气体是一孤立系统, 已知理想气体的体积由 V_1 膨胀到 V_2 , 而始末温度相同, 设为 T_0 , 故可以设计一个可逆等温膨胀过程, 使气体与温度是 T_0 的一恒温热库接触吸

热而体积由 V_1 缓慢膨胀到 V_2 。由式 (10-36) 与理想气体状态方程得这一过程中气体的熵变 ΔS 为

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T_0} = \frac{1}{T_0} \int_{V_1}^{V_2} pdV = \frac{1}{T_0} \int_{V_1}^{V_2} \nu RT_0 dV = \nu R \ln(V_2/V_1)$$

这一结果和前面用玻尔兹曼熵公式得到的结果式相同。

8.7.3 熵增加原理

有了熵概念之后，热力学第二定律可以表述如下：在孤立系统中所进行的自然过程总是沿着熵增大的方向进行，它是不可逆的。平衡态相当于熵最大的状态。此即**熵增加原理**，其数学表达式为

$$\Delta S > 0 \quad (\text{孤立系统, 自然过程}) \quad (8-41)$$

现在我们进一步讨论热力学第二定律不可逆性的统计意义。由熵增加原理，孤立系统内的自发过程总是从热力学概率小的微观状态向热力学概率大的微观状态演化。但是，这是一种概率性规律而非确定性规律。由于每个微观状态出现的概率都相同，故存在向那些热力学概率小的微状态变化的可能性。只是由于宏观平衡态对应的微观状态数与其他非平衡宏观状态所对应的微观状态数目相比，是无可比拟地大得非常非常多。当孤立系统处于非平衡状态时，它向平衡态过渡的可能性将具有绝对优势。这就是不可逆性的统计意义。孤立系统熵减小的过程，并不是原则上不可能，只是概率非常小，实际上，在平衡态时，系统的热力学概率（或熵）总是不停地进行着相对于极大值的或大或小的偏离，这种偏离叫做**涨落**，对于分子数比较少的系统，涨落较容易观察到，而对于大量分子构成的热力学系统，这种涨落相对很小，观测不出来。

热力学第二定律的表述和熵增加原理的表述两者对宏观热现象进行的方向和限度的叙述是等效的。例如在热传导问题中，热力学第二定律叙述为：热只能自动地从高温物体传递给低温物体，而不能自动向相反方向进行。熵增加原理则叙述为：孤立系统中进行的从高温物体向低温物体传递热量的热传导过程，使系统熵增加，是一个不可逆过程；当孤立系统达到平衡时，系统的熵具有最大值。对比以上两种叙述可以看出，热力学第二定律和熵增加原理对热传导方向的叙述是协调的，等效的。它们对热功转换等其他不可逆的热现象的叙述也是等效的。不过，熵增加原理是把热现象中孤立系统的不可逆过程进行的方向和限度，用简明的数量关系表达出来了。

例 8-10 1 mol 某种理想气体，从状态 $a(p_a, V_a, T_a)$ 变到状态 $b(p_b, V_b, T_b)$ 。求克劳修斯熵变 $S_b - S_a$ ，假如状态变化沿两条不同可逆路径，一条是等温；另一条是等体和等压组成，如图 8-21 所示。

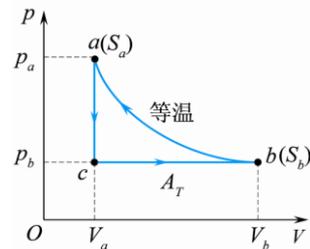


图 8-21 例 8-11 图

解 沿等温线 ab

$$\begin{aligned}
 S_b - S_a &= \int_a^b \frac{dQ}{T} = \int_a^b \frac{pdV}{T} \\
 &= \frac{1}{T_a} RT_a \ln \frac{V_b}{V_a} = R \ln \frac{V_b}{V_a}
 \end{aligned}$$

沿 acb 路径

$$\begin{aligned}
 S_b - S_a &= \int_a^c \frac{dQ}{T} + \int_c^b \frac{dQ}{T} = \int_a^c C_V \frac{dT}{T} + \int_c^b C_p \frac{dT}{T} \\
 &= C_V \ln \frac{T_c}{T_a} + C_p \ln \frac{T_b}{T_c} = C_V \ln \frac{T_c}{T_a} + (C_V + R) \ln \frac{T_b}{T_c} \\
 &= C_V \ln \frac{T_b}{T_a} + R \ln \frac{T_b}{T_c} = R \ln \frac{T_b}{T_c}
 \end{aligned}$$

等压过程有

$$\begin{aligned}
 \frac{T_b}{T_c} &= \frac{V_b}{V_a} \\
 \therefore S_b - S_a &= R \ln \frac{V_b}{V_a}
 \end{aligned}$$

8.8 热力学第二定律的统计意义 玻尔兹曼熵

热力学第二定律指出一切与热现象有关的实际宏观过程都是不可逆的，自然过程具有方向性。我们可以从微观上理解这一定律的意义。

8.8.1 热力学第二定律的微观意义

从微观上看，任何热力学过程总包含大量分子的无序运动状态的变化。热力学第一定律说明了热力学过程中能量要遵守的规律，热力学第二定律则说明大量分子运动的无序程度变化的规律，下面通过几个实例定性说明这一点。

先说**热功转换**。功转变为热是机械能（或电能）转变为内能的过程。从微观上看，是大量分子的有序（这里是指分子速度的方向）运动向无序运动转化的过程，这是可能的。而相反的过程，即无序运动自动地转变为有序运动，是不可能的。因此从微观上看，在功热转换现象中，自然过程总是沿着使大量分子的运动从有序状态向无序状态的方向进行。

再看**热传导**。两个温度不同的物体放在一起，热量将自动地由高温物体传到低温物体，最后使它们的温度相同。温度是大量分子无序运动平均动能大小的宏观标志。初态温度高的物体分子平均动能大，温度低的物体分子平均动能小。这意味着虽然两物体的分子运动都是无序的，但还能按分子的平均动能的大小区分两个物体。到了末态，两物体的温度变得相同，所有分子的平均动能都一样，按平均动能区分两物体不可能了。这就是说，大量分子运动的

无序性（这里是指分子的动能或分子速度的大小）由于热传导而增大。相反的过程，即两物体的分子运动从平均动能完全相同的无序状态自动地向两物体分子平均动能不同的较为有序的状态进行的过程，是不可能的。因此从微观上看，在热传导过程中，自然过程总是沿着使大量分子的运动向更加无序的方向进行的。

最后再看气体绝热自由膨胀。自由膨胀过程是气体分子整体从占有较小空间的初态变到占有较大空间的末态。经过这一过程，从分子运动状态（这里指分子的位置分布）来说是更加无序了。（这好比把一块空地上乱丢的东西再乱丢到更大的空地上去，这时要想找出某个东西在什么地方就更不容易了。）我们说末态的无序性增大了。相反的过程，即分子运动自动地从无序向较为有序（从位置分布上看）的状态变化的过程，是不可能的。因此从微观上看，自由膨胀过程也说明，自然过程总是沿着使大量分子的运动向更加无序的方向进行。

综上所述可知：一切自然过程总是沿着分子热运动的无序性增大的方向进行。它说明了热力学第二定律的微观意义。

8.8.2 热力学概率与玻尔兹曼熵

一个不受外界影响的孤立系统内部所发生的过程，总是沿着无序性增大的方向进行，那么怎样定量描述自然过程的方向性呢？玻尔兹曼首先把态函数熵和无序性联系起来，用数学形式来表示热力学第二定律的微观本质。为了引入熵，我们先初步了解热力学概率的知识。

1 热力学概率

为简单起见，我们以单原子理想气体为例说明。

如图 8-22 所示，用隔板将一长方形容器分成容积相等的 A、B 两室，给 A 室充以某种气体，B 室为真空。

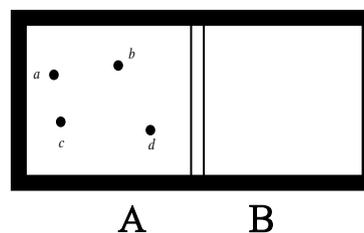


图 8-22 4 个分子在容器中

设 A 室内只有 a, b, c, d 4 个分子，在抽掉隔板气体自由膨胀后，它们在不规则运动中任一时刻可能处于 A 或 B 任一室。这个由 4 个分子组成的系统的任一微观状态是指出这个或

那个分子各处于 A 或 B 室。而宏观描述无法区分各个分子，所以宏观状态只能指出 A、B 室各有几个分子。这样区别的微观状态与宏观状态的分布如表 8-3 所示。某一宏观状态所包含的微观状态数可以按组合知识计算，如 A 室、B 室各为 2 个分子的宏观状态所包含的微观状态数等于从 4 个不同分子中选取 2 个分子的组合数 C_4^2 。另外在计算时经常用到关系式

$$C_N^i = C_N^{N-i}。$$

统计理论认为，孤立系统内，各微观态出现的机会是相同的，即等概率的。在给定的宏

观条件下，系统存在大量各种不同的微观态，每一宏观态可以包含有许多微观态，统计物理

表 8-3 4 个分子的位置分布

微 观 状 态		宏 观 状 态	一种宏观状态对应的 微观状态数 Ω
A	B		
Abcd	无	A 4 B 0	1 (C_4^4 或 C_4^0)
abc	d	A 3 B 1	4 (C_4^3 或 C_4^1)
bcd	a		
cda	b		
dab	c		
ab	cd	A 2 B 2	6 (C_4^2)
ac	bd		
ad	bc		
bc	ad		
bd	ac		
cd	ab		
a	bcd	A 1 B 3	4 (C_4^1 或 C_4^3)
b	acd		
c	abd		
d	abc		
无	abcd	A 0 B 4	1 (C_4^0 或 C_4^4)

学中定义：宏观态所对应的微观状态数叫做该宏观态的热力学概率，用 Ω 表示。各宏观态所包容的微观态数目是不相等的，因而各宏观态的出现就不是等概率的了。由表中可知对于

4 个分子，微观态数总共有 $16=2^4=\sum_{i=0}^4 C_4^i$ 个，而宏观态为 5 个。如分子全部集中在 A 室的

宏观态，只含有一个微观态，出现概率最小，只有 $\frac{1}{16} = \frac{1}{2^4}$ ，而两室内分子均匀分布的 A2B2

宏观态，所含微观态最多，为 6 个，出现概率最大，有 $\frac{6}{16} = \frac{6}{2^4}$ 。如果上述系统有 N 个分

子，可以推论，宏观态数为 $N+1$ 个，其总微观态数应为 $\sum_{i=0}^N C_N^i = 2^N$ ， N 个分子自动退回

A 室的宏观态，概率仅为 $\frac{1}{2^N}$ 。由于一般热力学系统所包含的分子数十分巨大，例如，1 mol

气体的分子数 6.023×10^{23} 个，所以气体自由膨胀后，所有分子退回到 A 室的概率为

$\frac{1}{2^{6.023 \times 10^{23}}}$ ，这个概率如此之小，实际上根本观察不到。而 A 室和 B 室分子处于均匀分布以

及差不多相等的宏观态出现的概率最多。所以自由膨胀过程实际上是由包含微观态数少的宏观态向包含微观态数多的宏观态进行，或者说由概率小的宏观态向概率大的宏观态进行。这一结论对所有自然过程都是成立的。

前面从微观上定性地分析了一切宏观自然过程总是沿着分子热运动的无序性增大的方向进行；这里引入热力学概率后，我们可以定量地说自然过程总是由热力学概率小的宏观状态向热力学概率大的宏观状态进行，这就是热力学第二定律的统计意义。由此可知热力学概率是分子运动无序性的一种量度。

2 玻尔兹曼熵

进一步分析 20 个微观粒子的分布情况表 8-4 所示。从表可以看出，20 个粒子全部分布在 A 室或 B 室的宏观态热力学概率最小(为 $\frac{1}{2^{20}}$)，几乎可以忽略。而在 A 室或 B 室各半(A10B10)的均匀分布以及差不多相等的宏观态(如 A11B9 和 A9B11)所含的微观态数目最多，热力学概率最大。计算不可证明，当微观粒子数增多时，A 室和 B 室各半的均匀分布及其附近的微观态数目占总微观态数的绝大部分，因此在热力学系统处于均匀分布的平衡态及其附近宏观态的热力学概率完全占据了统治地位，接近百分之百，而其它宏观态的热力学概率几乎可以忽略。

分析说明，宏观自然过程总是往热力学概率 Ω 增大的方向进行，当达到 Ω_{\max} 时，该过程就停止了，同时也看到，一般情况下热力学概率 Ω 是非常巨大的。为了便于分析和处理，1877 年玻尔兹曼引入态函数熵 (S)，其与热力学概率 Ω 的关系为

$$S = k \ln \Omega \quad (8-42)$$

S 称为玻尔兹曼熵（由于定义与微观状态的数目有关，也叫微观熵）。 k 为玻尔兹曼常量。此式叫玻尔兹曼熵公式，熵的单位是 (J/K)。

表 8-4 20 个分子的位置分布

宏观态		微观态数
A 20	B 0	1 (C_{20}^{20} 或 C_{20}^0)
A 18	B 2	190 (C_{20}^{18} 或 C_{20}^2)
A 15	B 5	15 504 (C_{20}^{15} 或 C_{20}^5)
A 11	B 9	167960 (C_{20}^{11} 或 C_{20}^9)
A 10	B 10	184 756 (C_{20}^{10})
A 9	B 11	167 960 (C_{20}^9 或 C_{20}^{11})
A 5	B 15	15 504 (C_{20}^5 或 C_{20}^{15})
A 2	B 18	190 (C_{20}^2 或 C_{20}^{18})
A 0	B 20	1 (C_{20}^0 或 C_{20}^{20})

对于热力学系统的每一个宏观状态，就有一个热力学概率 Ω 值与之对应，因而也就有一个熵值 S 与之对应，故熵是系统的状态函数。热力学概率 Ω 是分子运动无序性的一种量度，和热力学概率 Ω 一样，熵的微观意义是系统内分子热运动的无序性的一种量度。

在一定条件下，两个子系统有热力学概率分别为 Ω_1 和 Ω_2 ，对应的状态函数分别为 S_1 与 S_2 ，则在同一条件下系统的热力学概率为 $\Omega = \Omega_1 \Omega_2$ ，所以

$$S = k \ln \Omega = k \ln \Omega_1 + k \ln \Omega_2 = S_1 + S_2$$

也就是说熵具有可加性，若一系统由两个子系统组成，则该系统的熵 S 等于两个子系统的熵 S_1 与 S_2 之和，即

$$S = S_1 + S_2 \quad (8-43)$$

此式表明，熵与内能等热力学状态参量一样，具有可加性。这样的状态量称为广延量。温度与压强等热力学参量不具有这种可加性，称为强度量。

当引入态函数熵 S 后，热力学第二定律可用熵来描述，一切宏观自然过程总是沿着无序性增大的方向进行，也就是沿着熵增加的方向进行，即

在孤立系统中所进行的自然过程总是沿着熵增大的方向进行，它是不可逆的。平衡态相当于熵最大的状态。此即熵增加原理，其数学表达式为

$$\Delta S > 0 \quad (\text{孤立系统, 自然过程}) \quad (8-44)$$

现在我们进一步讨论热力学第二定律不可逆性的统计意义。由熵增加原理，孤立系统内的自发过程总是从热力学概率小的微观状态向热力学概率大的微观状态演化。但是，这是一种概率性规律而非确定性规律。由于每个微观状态出现的概率都相同，故存在向那些热力学概率小的微状态变化的可能性。只是由于宏观平衡态对应的微观状态数与其他非平衡宏观状态所对应的微观状态数目相比，是无可比拟地大得非常非常多。当孤立系统处于非平衡状态时，它向平衡态过渡的可能性将具有绝对优势。这就是不可逆性的统计意义。孤立系统熵减小的过程，并不是原则上不可能，只是概率非常小，实际上，在平衡态时，系统的热力学概率（或熵）总是不停地进行着相对于极大值的或大或小的偏离，这种偏离叫做**涨落**，对于分子数比较少的系统，涨落较容易观察到，而对于大量分子构成的热力学系统，这种涨落相对很小，观测不出来。

热力学第二定律的表述和熵增加原理的表述两者对宏观热现象进行的方向和限度的叙述是等效的。例如在热传导问题中，热力学第二定律叙述为：热只能自动地从高温物体传递给低温物体，而不能自动向相反方向进行。熵增加原理则叙述为：孤立系统中进行的从高温物体向低温物体传递热量的热传导过程，使系统熵增加，是一个不可逆过程；当孤立系统达到平衡时，系统的熵具有最大值。对比以上两种叙述可以看出，热力学第二定律和熵增加原理对热传导方向的叙述是协调的，等效的。它们对热功转换等其他不可逆的热现象的叙述也是等效的。不过，熵增加原理是把热现象中孤立系统的不可逆过程进行的方向和限度，用简明的数量关系表达出来了。

例 8-11 用热力学概率方法计算摩尔数为 ν 的理想气体向真空绝热自由膨胀时的玻尔兹曼熵增加。假设体积从 V_1 膨胀到 V_2 ，且初末态均为平衡态。

解 因为绝热自由膨胀时系统温度不变，影响系统微观状态数只需考虑分子的位置分布。每一分子在体积内各处的概率是相等的，则一个分子按位置分布的可能状态数应与体积成正比，即 $\Omega' \propto V$ 。对 νN_A 个分子， $\Omega \propto V^{\nu N_A}$ 所以有

$$\frac{\Omega_2}{\Omega_1} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\nu N_A}$$

$$\begin{aligned}\Delta S &= S_2 - S_1 = k \ln \Omega_2 - k \ln \Omega_1 = k \ln(\Omega_2 / \Omega_1) \\ &= \nu N_A k \ln(V_2 / V_1) = \nu R \ln(V_2 / V_1)\end{aligned}$$

由于 $V_2 > V_1$, 则 $\Delta S > 0$

作业：5、20、22