

第22章 热力学第二定律、熵

任何实际的热力学过程都必须满足热力学第一定律（能量守恒）。但并不是所有满足能量守恒的过程都是可以自发实现的。

热力学第二定律是关于自然宏观过程进行方向的规律，是物质分子的运动从有序向无序发展的必然结果。它可以用熵的概念加以解释。熵是系统内分子运动无序性的量度，实际的宏观自发过程总是沿着熵增加（有序→无序）的方向进行的（熵增加原理）。

- 1、热力学第二定律；
- 2、可逆过程和不可逆过程；
- 3、卡诺循环和卡诺定理；
- 4、熵的定义、计算和熵增加原理；
- 5、热力学第二定律的统计意义。

注：本章涉及的功 W 、热量 Q 、内能增量 ΔU 均取正值（绝对值）。

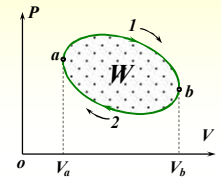
§ 22-1 热机、热力学第二定律

由热力学第一定律可知：功和热是可以相互转化的，但这种转化不是直接的，而是必须通过热力学系统（工作物质）的循环过程才可以实现。

如：瓦特的蒸汽机（热机）就是将热量转化为功的装置，其工作物质为水蒸汽。

1、循环过程：

系统由某一状态出发经历一系列变化后又回到初始状态的过程称为循环过程（循环）。

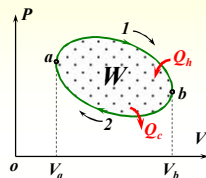


(1) 系统经历一个循环后内能不变；

(2) 循环过程的过程曲线为闭合曲线，其所包围的面积为一个循环过程中系统对外界所作的净功（正循环）或外界对系统所作的净功（逆循环）。

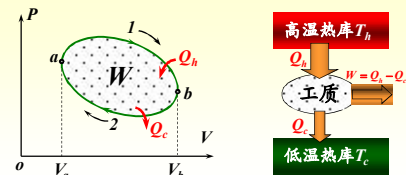
2、热机（正循环）及其效率：

沿顺时针方向进行的循环称为正循环（热机循环），热机从外界吸热将其转化为对外界作的功（如蒸汽机）。



$a \rightarrow 1 \rightarrow b$: 系统吸热 Q_h ；
内能增加 ΔU ；
对外作功 W_1 。

$b \rightarrow 2 \rightarrow a$: 外界作功 $-W_2$ ；
内能减小 $-\Delta U$ ，
系统放热 $-Q_c$ 。



由热力学第一定律： $Q_h - Q_c = W_1 - W_2 = W$

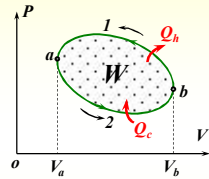
即：系统吸收的净热量 = 系统对外作的净功。

定义：热机的效率：

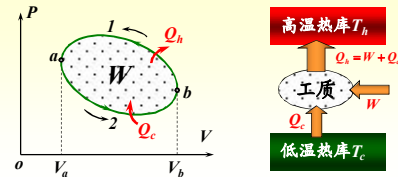
$$\eta = \frac{W}{Q_h} = \frac{Q_h - Q_c}{Q_h} = 1 - \frac{Q_c}{Q_h} \quad \text{始终} < 1$$

3、致冷机（逆循环）及其制冷系数：

工作物质作逆循环的机器称为**致冷机**。致冷机通过外界作功使系统从低温热库吸热向高温热库放热（如电冰箱）。



$a \rightarrow 2 \rightarrow b$: 系统作功 W_2 ; $b \rightarrow 1 \rightarrow a$: 外界作功 $-W_1$;
 内能增加 ΔU ; 内能减小 $-\Delta U$;
 由低温热库吸热 Q_c . 向高温热库放热 $-Q_h$.



由热力学第一定律: $Q_h - Q_c = W_1 - W_2 = W$ (W : 外界对系统作功的绝对值)

即: **外界对系统作的净功 = 系统向外界放出的净热量。**

定义: **致冷系数:** $\omega = \frac{Q_c}{W} = \frac{Q_c}{Q_h - Q_c}$ 可以 > 1

4、热力学第二定律:

热力学第二定律指出: 并不是所有满足热力学第一定律 (能量守恒) 的宏观过程都是可以实现的。

如焦耳的功—热转换实验: **通过摩擦使功变热的过程是不可逆的。**

又如: 热机从高温热库吸收的热量, 只有部分用来对外作功, 另一部分则向低温热库放出。即: **将热全部转化为功的热机 ($\eta=100\%$ 的热机) 是不可能实现的。**

热力学第二定律的开尔文表述:

不可能只从单一热库吸热, 使之完全变为有用的功, 而不产生其它影响。

工作在高温恒温热库和低温恒温热库间的**卡诺热机**的效率是最高的 (见第3节), 其效率可表示为:

$$\eta = \frac{W}{Q_h} = 1 - \frac{Q_c}{Q_h} = 1 - \frac{T_c}{T_h}$$

由于 $T=0$ 的绝对零度不可能达到, 所以由开尔文表述可见**效率 $\eta=100\%$ 的热机 (第二类永动机) 是不可能实现的。**

热力学第二定律的克劳修斯表述:

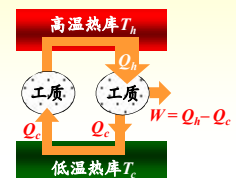
热量不可能自动地从低温物体传向高温物体而不产生其它影响。

例如: 热传导问题—热量由高温物体自动传向低温物体的过程是不可逆的。

又如: 致冷机可以将热量由低温物体传向高温物体, 但同时外界必须对系统作功, 即产生了“其它影响”。

证明: 热力学第二定律的两种表述是等价的 (反正法):

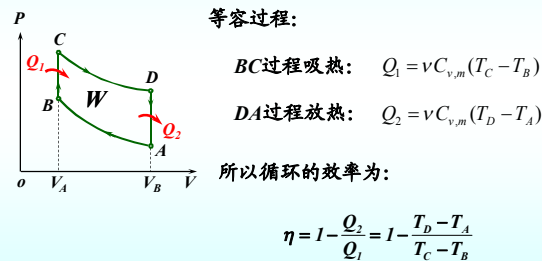
设克劳修斯表述不成立, 即热量 Q_c 自动由低温热库传向高温热库。则可用一热机从高温热库吸热 Q_h , 部分用于对外作功 $W = Q_h - Q_c$, 部分 (Q_c) 放回低温热库。



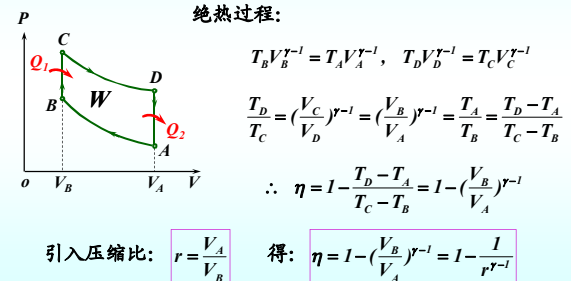
若将上述两个过程看作一个复合热机, 则它可以从单一热库吸热 $Q_h - Q_c$, 使之完全变为对外界的功, 而热库 T_c 不发生任何变化。这显然也违反开尔文表述!

事实上, 每一种不可逆过程都可以给出热力学第二定律的一种表述, 但所有这些表述都是等价的。

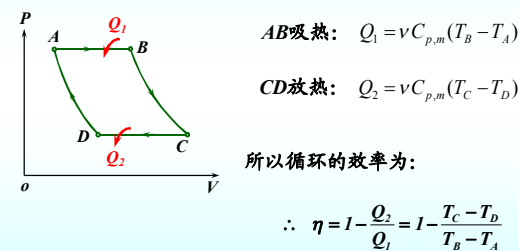
例题 由两个等容过程和两个绝热过程组成的循环称为**奥托循环**又称**汽油机循环**，求此循环的效率。



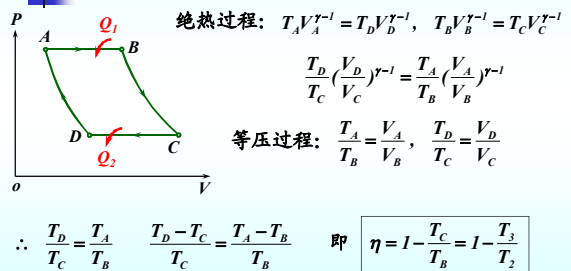
例题 由两个等容过程和两个绝热过程组成的循环称为**奥托循环**又称**汽油机循环**，求此循环的效率。



例题: 一定量理想气体经图示循环，其中AB、CD为等压过程，BC、DA为绝热过程。已知 $T_B = T_2$ ， $T_C = T_3$ ，求该循环的效率 $\eta = ?$

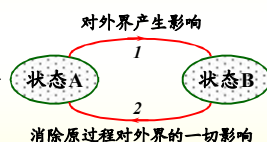


例题: 一定量理想气体经图示循环，其中AB、CD为等压过程，BC、DA为绝热过程。已知 $T_B = T_2$ ， $T_C = T_3$ ，求该循环的效率 $\eta = ?$



§ 22-2 可逆过程和不可逆过程

一系统从A态出发，经过程1到达B态。若存在另一过程2，使系统由B回到A，同时消除原过程对外界产生的一切影响，则过程1称为可逆过程，否则过程1为不可逆过程。

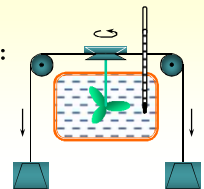


一切与热现象有关的宏观实际过程都是不可逆的。

不可逆过程的几个例子:

① **功—热转换的不可逆性** (焦耳实验):

重物自动下落，使叶片在水中转动，和水相互摩擦使水温上升的过程可以自发地进行，即功(机械能)可以自动地转变为热(热能)。

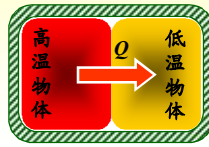


而与此相反的过程，即水温自动下降，产生水流带动叶片转动，使重物上升的过程，即热自动地转变为功的过程尽管不违反能量守恒定律，但却是不可能发生的。

通过摩擦使功变热的过程是不可逆的。

② 热传导过程的不可逆性:

两个温度不同的物体互相热接触（两者处于非平衡态），则有热量**自动地**从高温物体传向低温物体，最终使两者温度相同而达到平衡态。

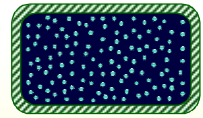
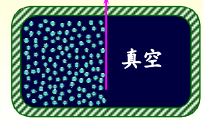


而与此相反的过程，即热量**自动地**由低温物体传给高温物体，使两者的温度差越来越大的过程尽管不违反能量守恒定律，但却是不可能发生的。

热量由高温物体传向低温物体的过程是不可逆的。

③ 气体绝热自由膨胀的不可逆性:

绝热容器左侧充满气体，当中间隔板抽去瞬间，两侧气体处于非平衡态。此后气体将**自动地**膨胀并充满整个容器，最后达到平衡态。

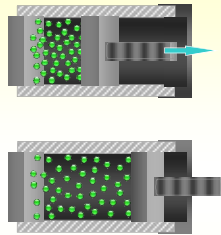


而与此相反的过程，即所有气体分子**自动地**收缩到容器的左侧，而右侧为真空的过程是不可能自动实现的。

气体向真空的绝热自由膨胀过程是不可逆的。

④ 气体迅速膨胀过程的不可逆性:

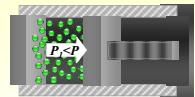
绝热汽缸内充满高温、高压气体，气体迅速膨胀推动活塞对外界作功，同时气体温度下降。当汽缸内外压强相等时，达到一个新的平衡态。



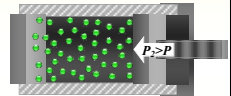
而与此相反的过程，即活塞**自动**压缩气体到原来的体积，将膨胀时对外作的功还给气体，同时气体温度完全复原的过程是不可能实现的。

气体的迅速膨胀过程是不可逆的。

气体迅速膨胀过程中，活塞附近压强 P_1 小于其他部分的压强 P ，气体对外作功 $P_1 \Delta V < P \Delta V$ 。而当气体被压缩时活塞附近压强 P_2 大于其他部分的压强 P ，外界对气体作功 $P_2 \Delta V > P \Delta V$ 。



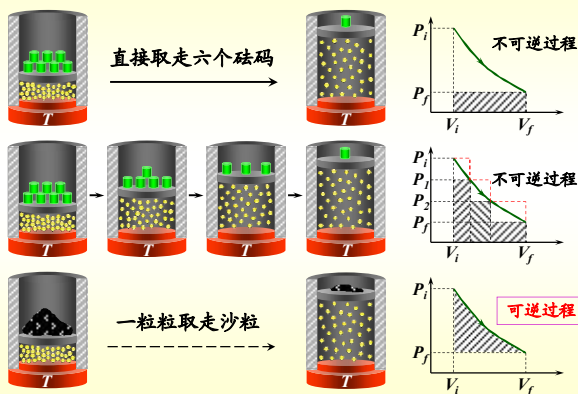
可见，体积复原时，外界对气体多作了功，使气体内能（或温度）增大。



若要使气体温度也复原，则气体向外界放出多余的热量。根据热力学第二定律的开尔文表述，这部分热量不可能完全转化为外界多作的功而不产生其它影响（向低温热库放热）。

但如果过程进行得无限缓慢（准静态过程），则过程可逆！

等温膨胀的三种途径，其中可逆过程作功最大。



由前面的讨论可知：实际过程都是按一定的方向进行的，是不可逆的。相反方向的过程不能自动地发生，或者说，可以发生，但必然会产生其他后果。

由于自然界中一切与热现象有关的实际宏观过程都涉及热—功转换或热传导，特别是，都是由非平衡态向平衡态的转化，因此可以说，一切与热现象有关的实际宏观过程都是不可逆的。

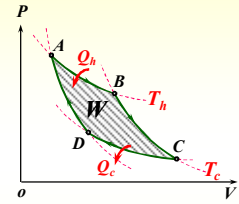
但是，当过程进行得无限缓慢时（准静态过程），则过程可逆。而只有准静态过程才可以用 $P-V$ 图上的一条曲线表示。所以，只有可以用 $P-V$ 图上的一条曲线表示的过程才是可逆的。

§ 22-3 卡诺循环、卡诺定理

1824年法国工程师卡诺提出了一种理想的准静态循环过程（卡诺循环）。从理论上讲，按卡诺循环工作的热机其效率是最高的。

1、卡诺循环：

卡诺循环是在两个恒温热库（ T_h 、 T_c ）之间进行的准静态循环过程。它以理想气体为工作物质，并忽略过程中的所有摩擦和热量耗散。



因卡诺循环只能与两个恒温热库交换热量，所以它由两个等温过程和两个绝热过程组成。

AB过程：系统从高温热库吸热

$$Q_h = W_{AB} = \nu RT_h \ln \frac{V_B}{V_A}$$

CD过程：系统向低温热库放热

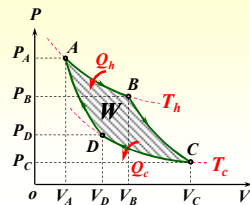
$$Q_c = W_{CD} = \nu RT_c \ln \frac{V_C}{V_D} \quad (\text{绝对值})$$

BC、DA过程：由绝热过程方程

$$T_h V_B^{\gamma-1} = T_c V_C^{\gamma-1}, \quad T_h V_A^{\gamma-1} = T_c V_D^{\gamma-1}$$

$$\text{得: } \frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D} \implies \frac{Q_c}{Q_h} = \frac{T_c}{T_h} \quad \text{或: } \frac{Q_h}{T_h} = \frac{Q_c}{T_c}$$

$$\text{卡诺热机的效率为: } \eta_{\text{卡}} = 1 - \frac{Q_c}{Q_h} = 1 - \frac{T_c}{T_h}$$



$$\eta_{\text{卡}} = 1 - \frac{Q_c}{Q_h} = 1 - \frac{T_c}{T_h}$$

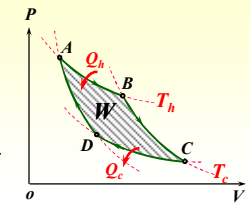
讨论

① 仅有高温热库，循环无法进行（热力学第二定律）；

② 提高高温热库的温度 T_h 和降低低温热库的温度 T_c （不实际）都可以提高卡诺热机的效率；

③ 因为 T_h 不可能等于 ∞ ，或 T_c 不可能等于 $0K$ （热力学第三定律），所以卡诺热机的效率 $\eta_{\text{卡}} < 1$ 。

例：发电厂的气轮机： $T_h=800K$ ， $T_c=300K$ ，得 $\eta_{\text{卡}}=62.5\%$ 。但实际的效率约为 $30\% \sim 40\%$ 。



2、卡诺定理：

(1) 在相同的高温热库（ T_h ）和低温热库（ T_c ）之间工作的一切可逆热机的效率都相同，与工作物质无关，且：

$$\eta_{\text{可逆}} = 1 - \frac{T_c}{T_h}$$

(2) 在相同的高温热库（ T_h ）和低温热库（ T_c ）之间工作的一切不可逆热机的效率不可能大于可逆热机，即：

$$\eta_{\text{不可逆}} \leq 1 - \frac{T_c}{T_h}$$

卡诺定理给出了热机效率的上限，并指出了提高热机效率的方向：就过程而言，应尽量接近可逆过程；就温度而言，应尽量增大两个热库间的温度差。

3、热力学温标：

由推导卡诺热机效率时得到的公式：

$$\frac{Q_c}{Q_h} = \frac{T_c}{T_h}$$

取水的三相点温度： $T_c=T_3=273.16K$ ，则：

$$T = 273.16 \frac{Q}{Q_3}$$

通过测量在温度为 T 和温度为 T_3 的热库间工作的热机吸收和放出的热量的比值，即可测出温度 T 。

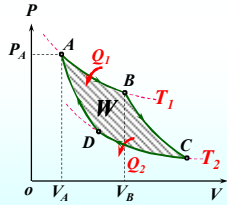
这种以卡诺定理为基础的温标称为热力学温标，它与测温物质的性质无关。而它关于温度的定义与理想气体温标是相同的。

例题：一定量理想气体作卡诺循环， $T_1=400K$ ， $T_2=280K$ ，设 $P_A=1.01 \times 10^6 Pa$ ， $V_A=10 \times 10^{-3} m^3$ ， $V_B=20 \times 10^{-3} m^3$ ，求
①从高温热库吸收的热量；②工作物质的每一循环对外做的净功；③循环的效率。

① $Q_1 = \nu RT_1 \ln \frac{V_B}{V_A} = P_A V_A \ln \frac{V_B}{V_A} = 7.0 \times 10^3 J$

② $\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$
 $W = Q_1 (1 - \frac{T_2}{T_1}) = 2.1 \times 10^3 J$

③ $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 30\%$



§22-4 熵、熵增加原理

热力学第二定律指出：一切与热现象有关的宏观实际过程都是不可逆的；实际的宏观自发过程都具有方向性。

这种方向性一定是由过程的初态和终态的某种差异性决定的。

热学中，决定自发过程进行方向的物理量（状态量）称为熵。

1、熵概念的引入和克劳修斯熵定义：

卡诺热机的效率：

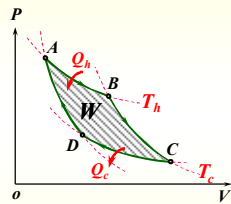
$$\eta_{\mp} = 1 - \frac{Q_c}{Q_h} = 1 - \frac{T_c}{T_h}$$

$$\frac{Q_h}{T_h} = \frac{Q_c}{T_c}$$

“热温商”为常量

$$\frac{Q_h}{T_h} - \frac{Q_c}{T_c} = 0$$

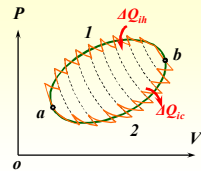
系统经历一个可逆的卡诺循环后，其“热温商”的总和为零。



任意可逆循环，可看成若干个小卡诺循环的集合。对第*i*个小卡诺循环：

$$\frac{\Delta Q_{ih}}{T_{ih}} - \frac{\Delta Q_{ic}}{T_{ic}} = 0$$

对所有小卡诺循环求和： $\sum \frac{\Delta Q_i}{T_i} = 0$



图中折线在极限情况下即为可逆循环的过程曲线 $a1b2a$ ：

$$\oint_{\text{可逆}} \frac{dQ}{T} = 0 \quad \text{或} \quad \int_{a1b} \frac{dQ}{T} = \int_{a2b} \frac{dQ}{T}$$

系统从任意初态*a*经不同准静态可逆过程到达终态*b*时，系统与外界交换的热量不同

积分 $\int_{\text{可逆}} \frac{dQ}{T}$ 与过程无关 说明它是一个状态量。

克劳修斯熵公式（1865年）：

系统从初态*i*经任意可逆过程到达末态*f*时，熵的增量 ΔS 定义为：

$$\Delta S = \int_i^f \frac{dQ}{T}$$

对微小的可逆过程： $dS = \frac{dQ}{T}$ 单位： J/K

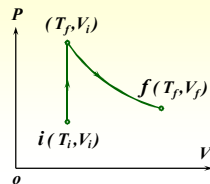
讨论

① 熵是系统状态的函数，熵的变化（熵变）只决定于系统的始、末状态，与计算路径无关；

② 克劳修斯熵公式只能计算两个平衡态之间的熵变。要定义任一状态的熵值，必须先定义一个熵值为零的状态。

2、熵的计算：

设 ν mol 理想气体由初态 (T_i, V_i) 经任意可逆或不可逆过程到达末态 (T_f, V_f) 。因为熵变与过程无关，所以总是可以在初态和末态间设计准静态等容过程和等温过程。



等容过程的熵变： $\Delta S_1 = \int_{T_i}^{T_f} \frac{dQ}{T} = \int_{T_i}^{T_f} \nu C_{v,m} \frac{dT}{T} = \nu C_{v,m} \ln \frac{T_f}{T_i}$

等温过程的熵变： $\Delta S_2 = \int_{V_i}^{V_f} \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T_f} \int_{V_i}^{V_f} dQ = \frac{1}{T_f} \nu RT_f \ln \frac{V_f}{V_i} = \nu R \ln \frac{V_f}{V_i}$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \nu C_{v,m} \ln \frac{T_f}{T_i} + \nu R \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \nu C_{v,m} \ln \frac{T_f}{T_i} + \nu R \ln \frac{V_f}{V_i}$$

熵变的计算公式也可以由热力学第一定律和理想气体状态方程直接推导得到:

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int \frac{dQ}{T} = \int \frac{dU + PdV}{T} = \int \nu C_{v,m} \frac{dT}{T} + \int \nu R \frac{dV}{V} \\ &= \nu C_{v,m} \ln \frac{T_f}{T_i} + \nu R \ln \frac{V_f}{V_i} \end{aligned}$$

问题: 熵的概念与宏观过程的方向性之间有怎样的关系?

(1) 准静态可逆过程的熵变:

$$\Delta S = \nu C_{v,m} \ln \frac{T_f}{T_i} + \nu R \ln \frac{V_f}{V_i}$$

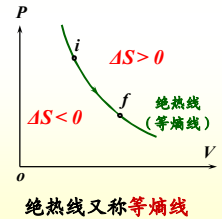
理想的准静态过程的熵变可以大于、等于或小于零。

① 可逆循环过程的熵变:

$$T_i = T_f, V_i = V_f \implies \Delta S = 0$$

② 可逆绝热过程的熵变:

$$\begin{aligned} \frac{T_f}{T_i} &= \left(\frac{V_i}{V_f} \right)^{\gamma-1} \\ \Delta S &= -\nu(\gamma-1) C_{v,m} \ln \frac{V_f}{V_i} + \nu R \ln \frac{V_f}{V_i} \\ &= \nu(R - C_{v,m} \frac{C_{p,m} - C_{v,m}}{C_{v,m}}) \ln \frac{V_f}{V_i} = 0 \end{aligned}$$



绝热线又称等熵线

③ 可逆等温过程的熵变:

$$\Delta S = \nu C_{v,m} \ln \frac{T_f}{T_i} + \nu R \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$T_i = T_f \implies \Delta S = \nu R \ln \frac{V_f}{V_i} \quad \text{或:} \quad \Delta S = \frac{Q}{T}$$

等温膨胀时: $\Delta S_1 > 0$, 等温压缩时: $\Delta S_2 < 0$ 。

等温膨胀时, 热库的熵减少 $\Delta S_1' = -\Delta S_1$;

等温压缩时, 热库的熵增加 $\Delta S_2' = -\Delta S_2$ 。

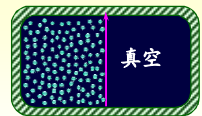
因此, 将理想气体和高、低温热库作为一个系统, 则该系统的熵不变。

一个不与外界交换热量和功的系统, 称为**孤立系统**。

结论: **孤立系统中理想可逆过程的熵不变: $\Delta S = 0$ 。**

(2) 自发不可逆过程的熵变:

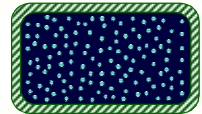
孤立系统中的自发不可逆过程总是向着熵增大的方向进行。



① 理想气体自由膨胀过程中的熵变:

设容器绝热且不可变形—孤立系统。

此过程虽然绝热, 但不是准静态的可逆绝热过程, 所以不可看作熵变为零。



因系统与外界无热量和功的交换, 膨胀结束后, 系统的内能(温度)不变, 但不可看作可逆等温过程(因为不吸热)。

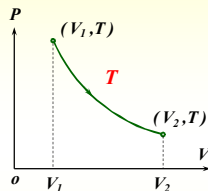
由于过程的始、末状态温度相等, 因此可在始、末状态间设计一个准静态等温过程。

过程的熵变为:

$$\Delta S = \nu R \ln \frac{V_f}{V_i}$$

因为: $V_2 > V_1$

所以: **理想气体自由膨胀过程的熵是增加的。**



$$\Delta S_{\text{自由膨胀}} > 0$$

② 热传导过程中的熵变:

A、B两物体置于绝热容器内—孤立系统。

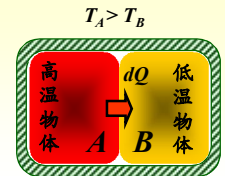
设 $T_A > T_B$, 则热量自动由A传到B, 直到两物体达到热平衡为止。

当有微小热量 dQ 由A传到B, 而 T_A 、 T_B 尚未改变时:

$$dS_A = -\frac{dQ}{T_A}, \quad dS_B = \frac{dQ}{T_B}$$

$$\text{而总的熵变: } dS = dS_A + dS_B = dQ \left(\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_A} \right) > 0$$

可见: **不可逆热传导过程中熵是增加的。**



3、熵增加原理:

综合前面关于可逆过程和不可逆过程熵变的讨论, 可得结论:

$$\text{孤立系统内: } \begin{cases} \Delta S = 0 & \Rightarrow \text{理想可逆过程;} \\ \Delta S > 0 & \Rightarrow \text{实际不可逆过程。} \end{cases}$$

或: $\Delta S > 0$ 热力学第二定律的数学表达式

熵增加原理: 一孤立系统中的熵永不减少。

或: 孤立系统中自发的实际过程总是沿着熵增加的方向进行。

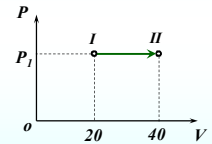
例题: 3mol 氢气由状态 I 经等压过程到达状态 II, 已知 $T_1 = 300\text{K}$, 求过程中的熵变。

等压过程 $\frac{T_2}{T_1} = \frac{V_2}{V_1} = 2$

$$\Delta S = \nu C_{v,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$= 3 \cdot \frac{5}{2} R \cdot \ln 2 + 3 \cdot R \cdot \ln 2$$

$$= 60.5 \text{ J/K}$$

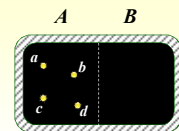


§ 22-5 热力学第二定律的统计意义

物质热运动的宏观规律是由大量分子无规则热运动决定的, 因此也可以从微观出发, 利用统计的方法, 讨论宏观实际过程的不可逆性。

以气体的自由膨胀为例:

4个气体分子处于A室, 打开挡板后, 4个分子可在整个容器内运动。



系统的一个宏观状态对应4个分子的若干个微观状态 (分子在A、B两室内的分配方式)。

宏观状态		一个宏观状态对应的微观状态的个数
A	B	
4	0	1
3	1	4
2	2	6
1	3	4
0	4	1

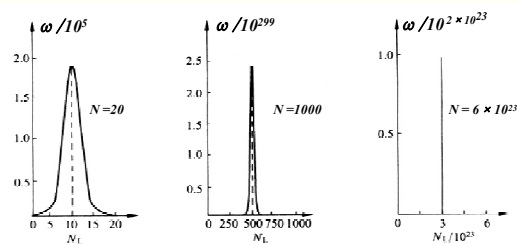
由统计力学: 孤立系统中各微观状态出现的几率是相等的。

可见: 4个分子均匀分配于两室中的几率最大, 而全部分子处于一室的几率最小。

若容器内有20个气体分子, 则两室中气体分子均匀分布的几率最大, 而全部气体分子处于一室 (A室或B室) 的宏观状态对应的微观态只有1个, 其几率为 $1/2^{20} \sim 10^{-6}$, 即百万分之一!

宏观状态		一个宏观态对应的微观态的个数
A	B	
20	0	1
18	2	190
15	5	15504
11	9	167960
10	10	184756
9	11	167960
5	15	15504
2	18	190
0	20	1

若容器中有 1mol 理想气体, 则其分子数为 $N_A = 6.022 \times 10^{23}$ 。分子均匀分布于两室中的几率接近 (或实际是) 100%, 而所有气体分子全部回到A或B室中的几率为 $1/2^{N_A}$, 实际上是不可能观察到的。



容器中气体的 ω 和 A 室分子数 N_A 的关系图

热力学第二定律的统计意义:

一个不受外界影响的孤立系统，其内部发生的自发不可逆过程总是由热力学几率小的状态向热力学几率大的状态进行的。

或：一个不受外界影响的孤立系统，其内部发生的自发不可逆过程总是由有序向无序的方向进行的。



注 热力学第二定律是大量分子系统的统计规律。对少数分子组成的系统是不适用的。如：4个分子全部回到A室或B的情况是很可能发生的。

玻尔兹曼熵公式:

1877年玻尔兹曼从统计力学出发给出了熵的定义:

$$S = k \ln \omega$$

式中： k 为玻尔兹曼常数； ω 为某一宏观态对应的微观态的个数，即该宏观态的热力学几率。

由玻尔兹曼熵公式可见:

“自发过程总是由热力学几率小的状态向热力学几率大的状态进行”与“一切自发过程总是沿着熵增加的方向进行”和“自发过程总是由有序向无序的方向进行”这三种说法是一致的。

熵与能量退化:

不可逆过程中熵增加的后果是使系统的部分能量从能作功的形式变为不能作功的形式。即这部分能量“退化”了。

- ① 气体自由膨胀过程中，虽气体内能不变，但气体体积增大，压强降低，使作功本领下降；
- ② 热传导过程：本来可在高温物体和低温物体间利用热机对外作功，但高温物体将热量传给低温物体后，温差消失，不能用来使热机作功。

因此可以说：**熵的增加是能量退化的量度。**