

§ 6-8 熵 熵增加原理

问题的提出:

热力学第一定律: 第一类永动机不可能实现

定量化 ↓ 引入系统状态函数 E

$$Q = \Delta E + A$$

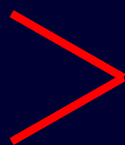
热力学第二定律: 第二类永动机不可能实现

定量化 ↓ ?

普遍的数学形式

克劳修斯

玻尔兹曼



从不同角度, 引入系统状态函数 S

尼加拉瓜曾发行一套10枚特种邮票——改变地球面貌的十大公式：

①	$1+1=2$	原始人	计数规则
②	$A^2+B^2=C^2$	毕达哥拉斯	勾股定理
③	$F_1x_1=F_2x_2$	阿基米德	杠杆原理
④	$e^{\ln N}=N$	纳皮尔	对数
⑤	$F=G\frac{m_1m_2}{r^2}$	牛顿	万有引力
⑥	$\nabla^2E=\frac{ku}{c^2}\frac{\partial^2E}{\partial t^2}$	麦克斯韦	电磁波方程
⑦	$S=k\ln\Omega$	玻尔兹曼	熵公式
⑧	$v=v_e\ln\frac{m_e}{m_1}$	齐奥尔科夫斯基	火箭飞行原理
⑨	$E=mc^2$	爱因斯坦	质能公式
⑩	$\lambda=\frac{h}{mv}$	德布罗意	物质波波长

一、玻尔兹曼熵公式

熵是系统无序性大小的量度，熵与无序度（即某一宏观状态对应的微观状态数目，即宏观状态出现的概率）之间的关系为

$$S = k \ln \Omega$$

维也纳中央公园玻尔兹曼墓碑上没有任何墓志铭，只刻着熵的定义式

$$(k = \frac{R}{N_A} = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K})$$



为什么定义 $S = k \ln \Omega$?

Ω 数字太大, 对几个系统不具有可加性

$$\Omega = \Omega_1 \cdot \Omega_2, \quad \ln \Omega = \ln \Omega_1 + \ln \Omega_2$$

2. 物理意义

1) 熵是系统状态的单值函数

一定的宏观态——对应 Ω 一定—— S 一定

ΔS 只与初末态有关, 与过程无关

2) 熵是系统无序性大小的量度

3) 熵是系统接近平衡态程度的一种量度

平衡态: 差别消失, 无序性最大, 最概然状态

二、熵增加原理

1. 用熵 S 表述热力学第二定律

孤立系统中自然发生的热力学过程总是向着熵增大的方向进行。

条件：孤立系统（绝热、无外界影响， $Q = 0$ $A = 0$ ）

自然发生 —— 不可逆

结论： $\Delta S > 0$

2. 意义

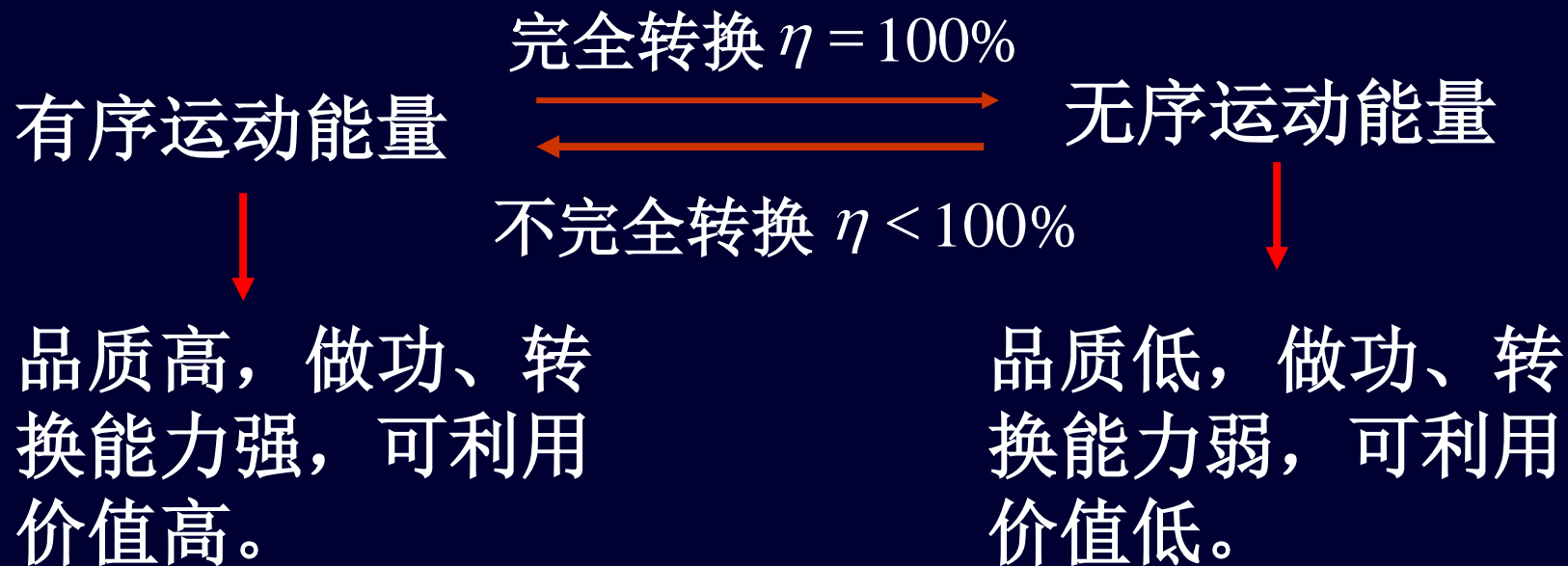
① 是统计规律：熵减小的过程不是绝对不可能发生，而是在大量粒子组成的群体中出现的概率太小，以至不出现。

② 是普遍规律：任何事物如果任其发展，其混乱程度一定有增无减

(交通、宿舍卫生、教室纪律、社会治安.....)

③ 熵增与能量退化、贬值对应

实际热力学过程都是不可逆的



S : 从反面, 运动不能从转化方面来量度转化能力,
表示转化已经完成的程度, 能量丧失其转化能力
的程度

能源危机: 熵的危机

玻尔兹曼熵公式: $S = k \ln \Omega$ 系统无序性的量度

熵增加原理: 孤立系统 } $\Delta S > 0$
 自发过程

三 . 热力学第三定律

1. 内容：绝对零度只能无限逼近而不能实现

2. 意义：

① 是实验规律, 不能直接证明

由温度越低, 降温越困难总结出来

② 揭示出低温状态下, 热运动退居次要地位, 系统的量子特性占主导地位, 系统遵从与经典统计不相符的量子统计规律

③ 其预言与量子统计规律吻合

$$T \rightarrow 0 \quad C_V \rightarrow 0 \quad C_p \rightarrow 0$$