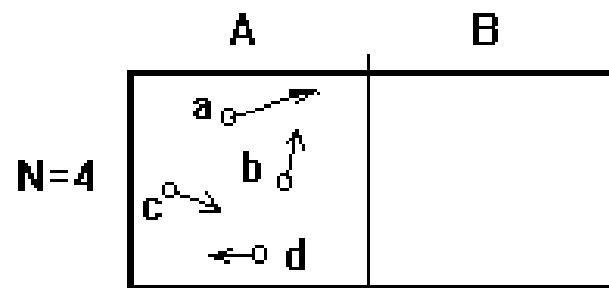


热力学概率 与自然过程的方向性

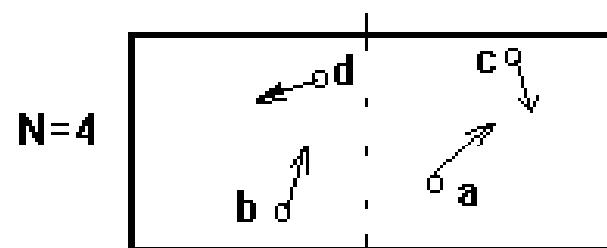
怎样定量地描写状态的无序性和过程的方向性？

(以气体自由膨胀为例来说明)

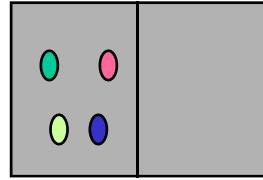
一. 微观状态与宏观状态



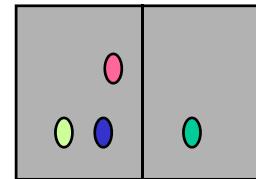
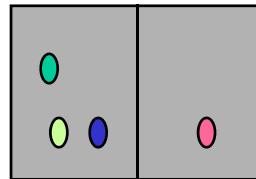
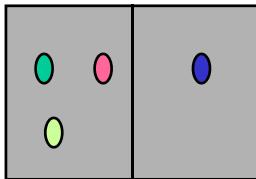
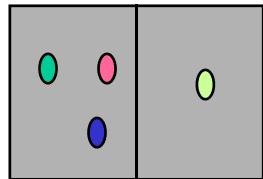
将隔板拉开后，
只表示A, B中各有多少个分子
——称为宏观状态；



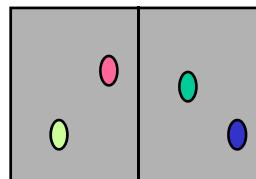
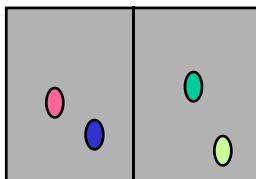
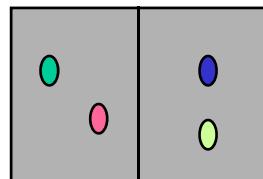
表示出A, B中各是哪些分子
(分子的微观分布)
——称为微观状态 1



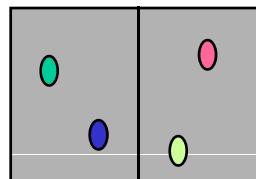
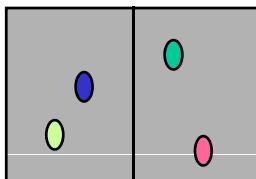
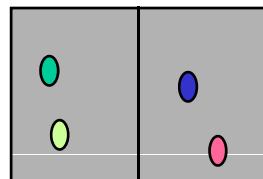
左4, 右0, 微观状态数 1



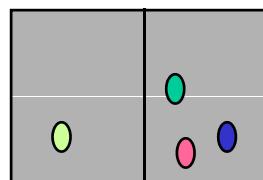
左3, 右1,
微观状态数 4



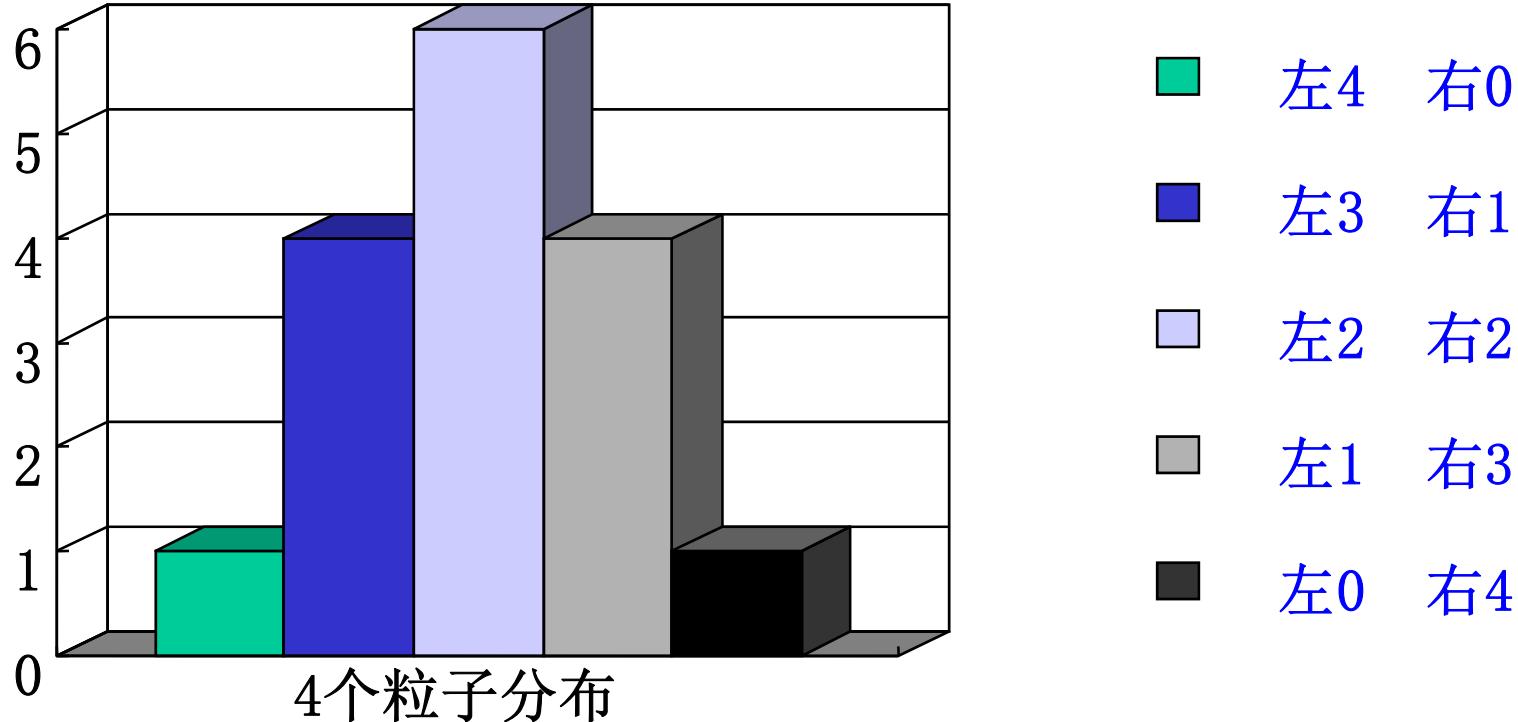
左2, 右2, 微观状态数 6



左1, 右3,
微观状态数 4



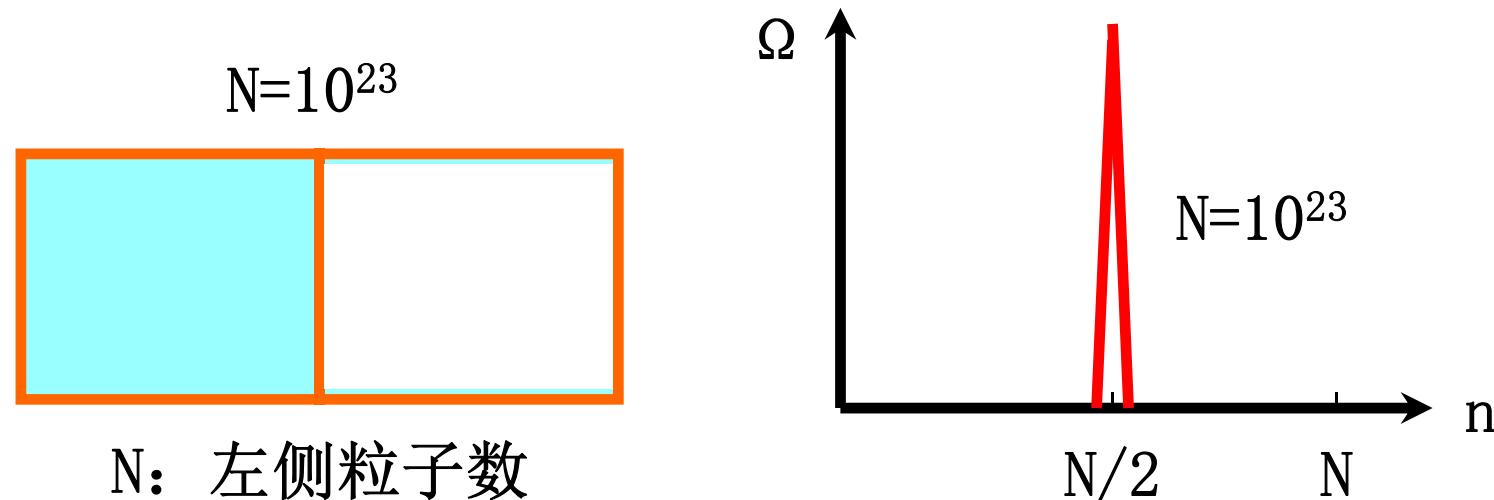
左0, 右4, 微观状态数 1



按统计理论的基本假设：对于孤立系统，各微观状态出现的概率是相同的。

总微观状态数16： 左4右0 和 左0右4概率 各为 $1/16$ ；
 左3右1和 左1右3概率 各为 $1/4$ ；
 左2右2概率 为 $6/16$.

对应微观状态数目多的宏观状态，
其出现的概率 Ω 大。



- ◆ 两侧粒子数相同时热力学概率 Ω 最大，对应平衡态。
● 孤立系统总是从非平衡态向平衡态过渡。
- ◆ 与平衡态的微小偏离，就是涨落（始终存在）。

二. 热力学概率 Ω :

某一宏观状态对应的微观状态数叫该宏观状态的热力学概率 Ω .

全部分子自动收缩到左边的
宏观状态出现的热力学概率:

- ◆ 当分子数 $N=4$ 时, 热力学概率 $\Omega=(1/16)=1/2^4.$
- ◆ 当分子数 $N=N_A$ (1摩尔) 时, 热力学概率

$$\Omega = \frac{1}{2^{N_A}} = \frac{1}{2^{6 \times 10^{23}}} \cong 0$$

$$\Omega = \left(\frac{1}{2^{N_A}} \right) = \frac{1}{2^{6 \times 10^{23}}} \cong 0$$

这种宏观状态虽原则上可出现,
但实际上不可能出现.

例. 用铅字随机排版出一百万字小说的概率

$$\Omega = \left(\frac{1}{10^6} \right)^{10^6} = \left(\frac{1}{10^{6 \times 10^6}} \right) = \frac{1}{2^{3.32 \times 6 \times 10^6}} = \frac{1}{2^{2 \times 10^7}} \cong 0$$

自然过程的方向性的定量描述：
“热力学概率总是沿增大的方向发展” .₆

玻耳兹曼熵公式 与熵(entropy)增加原理

自然过程的方向性是

有序 \rightarrow 无序 (微观定性表示)

Ω 小 \rightarrow Ω 大 (微观定量表示)

玻耳兹曼引入了熵 S

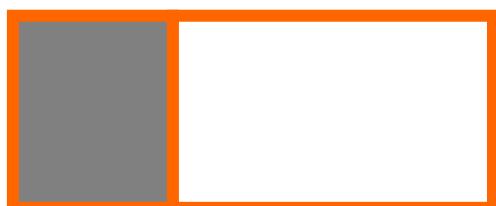
$$S = k \ln \Omega$$

此式称玻耳兹曼熵公式, 式中 k 是玻耳兹曼常数.

熵(和 Ω 一样)的微观意义也是:
系统内分子热运动的无序性的一种量度.

在孤立系统中进行的自然过程总是沿熵增加的方向进行，即 $\Delta S > 0$ 。这称为熵增加原理。

V_1, S_1



V_2, S_2



例. 用玻耳兹曼熵公式计算理想气体绝热自由膨胀（孤立系统中进行的自然过程）熵的增加量：

$$\begin{aligned}\Delta S &= S_2 - S_1 \\ &= k(\ln \Omega_2 - \ln \Omega_1) \\ &= k \ln \frac{\Omega_2}{\Omega_1}\end{aligned}$$

因为初、末态 T 相同，分子的速度分布不变，
只有位置分布改变，可以只按位置分布计算
热力学概率。

◆ 在前面，4个分子时，当体积增加到2倍时，

微观状态数增为 $(2)^4$ 倍；

◆ 现在， N 个分子时，当体积增加到 $\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$ 倍时，
微观状态数增为 $\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^N$ 倍；

$$\begin{aligned} \therefore \frac{\Omega_2}{\Omega_1} &= \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^N \quad \rightarrow \quad \Delta S = k \ln \frac{\Omega_2}{\Omega_1} = k \ln \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{vN_A} \\ &= \nu k N_A \left(\frac{V_2}{V_1}\right) = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} > 0 \end{aligned}$$

对熵的本质的这一认识，现已远远超出分子运动的领域，如对信息也用熵的概念来分析研究。

☆ 整洁的宿舍 → 杂乱的宿舍

热力学概率小 → 热力学概率大

玻耳兹曼熵小 → 玻耳兹曼熵大

信息量大 → 信息量小

如果定义一个信息熵，而且信息熵也是沿着增大的方向发展的话，

信息熵小 → 信息熵大

信息量越大，信息熵越小 —— 信息是负熵！

§ 6.8 熵增加原理再举例

一. 熵增加原理: 孤立系统内的自然过程 (不可逆)
总是沿着熵增加的方向进行

$$\Delta S > 0$$

孤立系统中进行的可逆过程
一定是可逆绝热过程(等熵过程) $\Delta S = 0$

所以总起来可以说:

孤立系统内的一切过程熵不会减少
 $\Delta S \geq 0$ (这也叫熵增加原理)

$\Delta S > 0$ 或 $\Delta S \geq 0$ 是热力学第二定律的
数学表示。

二. 熵增加原理举例

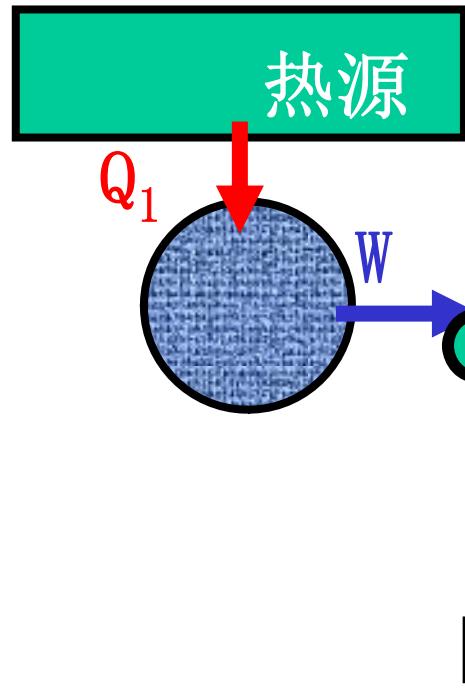
- △ 例 1, 焦耳实验
- △ 例 2, 有限温差热传导
- △ 例 3, 理想气体绝热自由膨胀

以上各例都说明孤立系统中进行的不可逆过程都是使系统的熵增加了。

补例：用熵增加原理说明
‘单热源热机是不可能制成的’

补例：用熵增加原理说明 《单热源热机是不可能制成的》

假设有一单热源热机



系统： 热机+热源+重物(及其他)

经过一个循环后：

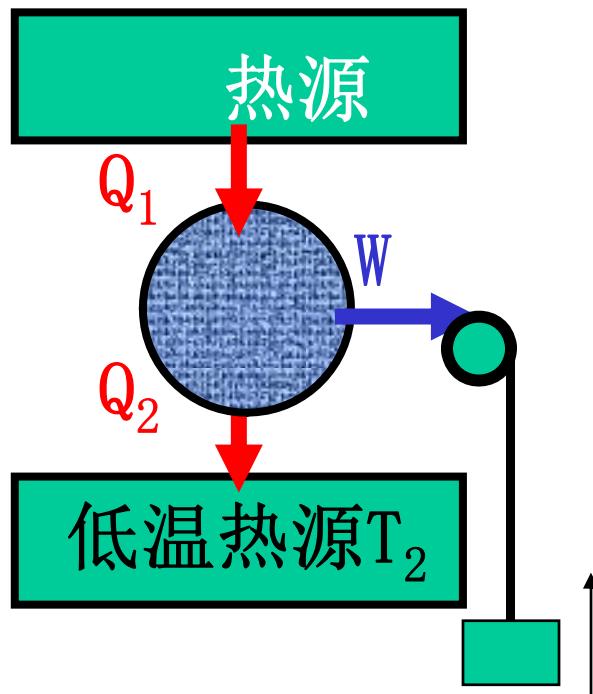
热机 : 工质复原 $\Delta S_1 = 0$

热源 : $\Delta S_2 = \int \frac{dQ}{T} = \frac{-|Q_1|}{T_1} < 0$

重物 : $\Delta S_3 = 0$ (热力学状态未变)

整个系统 : $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 0 + \frac{-|Q_1|}{T_1} + 0 < 0$

违反熵增原理！所以 ‘单热源热机是不可能制成的’ .



讨论: 如果我们将系统扩大, 增加一个低温热源, 让热机向低温热源放热 Q_2 , 就有可能使 $\Delta S > 0$.

系统: 热机+热源+重物(及其他)
+低温热源

低温热源: $\Delta S_4 = \int \frac{dQ}{T_2} = \frac{|Q_2|}{T_2} > 0$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 = \frac{-|Q_1|}{T_1} + \frac{|Q_2|}{T_2}$$

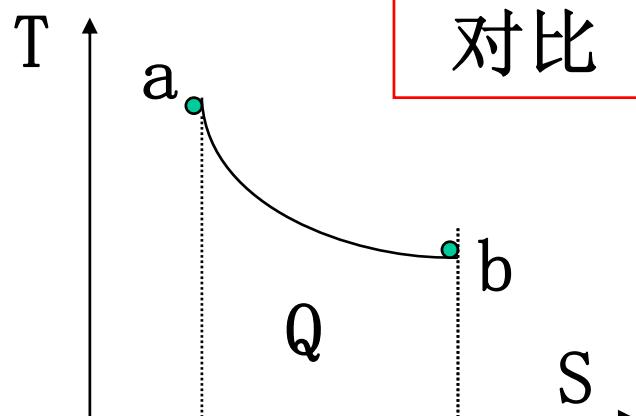
$$\because \eta = 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \frac{|Q_2|}{T_2} \geq \frac{|Q_1|}{T_1} \Rightarrow \Delta S > 0$$

$\Delta \S 6 . 9$ 温熵图(T-S diagram)

$$dW = P dV \dots \dots W = \int P dV$$

对比

$$dQ = T dS \dots \dots Q = \int T dS$$



在温熵图上：

卡诺循环是怎样的图形？

如何从图上看出卡诺循环的效率？

如何说明卡诺循环的效率是最高的？

在热力工程上，常用温熵图。

△ § 6. 10 熵和与能量退化 (degradation of energy)

例：功可以全部变热，而热不可以全部变功

摩擦生热 $W = Q$

再让热机吸收此热量 Q ，可做功

$$W' = Q \quad \eta_c = W \quad \eta_c < W$$

例：热量从高温传到低温，温度均衡了，
那么单一热源就不能做功了。

能量的数量不变，但是能量越来越多地不能
用来做功了！这称为能量的退化。

这是自然过程的不可逆性的结果，
也是熵增加的一个直接结果。



关于热寂说

“宇宙不是孤立系统，不能用热二律”

“宇宙是无限的，热二律是在有限范围得出的规律”

天体物理学：宇宙在膨胀，自引力系统由于涨落会从密度均匀状态变成团块结构的星体。可以证明，在这过程中（自发地由均匀到不均匀）热力学概率是增加的，熵没有极大值，宇宙不会热寂。