

熵在统计学意义上的微观实质

图 4.5 为气体自由膨胀的装置，两个球以活塞隔断，其中 A 球为真空，B 球则充满压力为 100 kPa 的气体。此时若将活塞打开，B 球内的气体自发地向 A 球扩散，最终两个球内的气体压力均为 50 kPa。对理想气体来说，这种自由膨胀没有能量和焓的变化，但从微观上讲，每个分子在 A 和 B 球中出现的概率是相同的。气体分子在空间不同位置的分布是一种微观状态，因此，空间越大，分子的不同分布形式越多，微观状态数也就越多，系统越混乱，即熵越大。

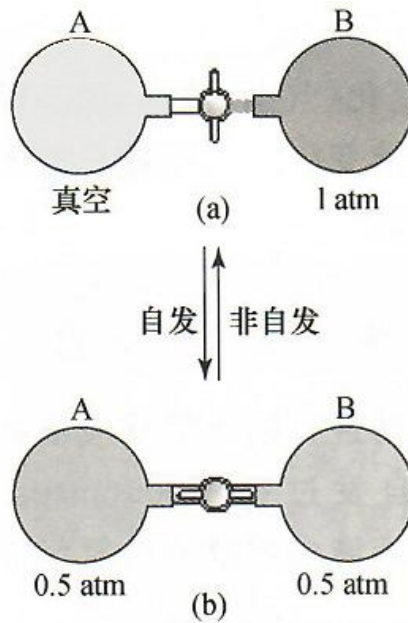


图 4.5 气体发生的自由膨胀

为了更清楚地了解微观状态数与系统混乱度的关系，以图 4.6 的系统为例来说明。B 球内有 2 个分子，分别以黑色球和白色球表示，A 球内为空，此时仅有一种状态(图 4.5a)。在打开活塞后，黑白球在 AB 两球内会出现四种分布状态(图 4.5b)。当系统中分子数增加到 3 个，可能出现 8 种分布状态。以此类推，随着系统分子数目(N)的增加，空间越大，分子的分布形式就越多，微观状态数(2^N)也越大，即系统越混乱，熵就越大。



图 4.6 系统中 2 个分子的微观状态数

实际上，系统的微观状态数不仅与分子的空间位置分布有关，还与分子的运动、分子和原子的能级状态等密切相关。例如，分子的平动、转动和振动等容易引起分子的瞬间变形，以及空间位置和方向的改变，从而导致微观状态数增加，系统的熵增大。因此，分子和原子

越复杂，能级状态越多，微观状态数也越多，熵就越大。

由此，奥地利科学家玻尔兹曼(Boltzmann L E)将熵与系统的微观状态数联系起来，在统计力学基础上，提出了熵与微观状态数的关系式：

$$S = k \ln \Omega \quad (4.23)$$

式中： k 称为玻尔兹曼常数 ($1.381 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$)， Ω 为微观状态数。

因此，熵是系统内微观粒子可能达到的微观状态数 (Ω) 的定量量度，是一种具有加和性的状态函数。