

第 45-46 讲 熵

在卡诺循环中，在高低温热源体系吸放热为

$$Q_h = nRT_h \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad Q_c = nRT_c \ln \frac{V_4}{V_3}$$

对于绝热过程 12, 34, 满足方程

$$p_1 V_1^\gamma = p_4 V_4^\gamma$$

在利用理想气体方程

$$p_1 V_1 = nRT_1, \quad p_4 V_4 = nRT_4$$

可得

$$\frac{T_1}{T_4} = \frac{p_1 V_1}{p_4 V_4} = \frac{V_4^{\gamma-1}}{V_1^{\gamma-1}}, \quad \frac{T_2}{T_3} = \frac{V_3^{\gamma-1}}{V_4^{\gamma-1}}$$

考虑到

$$T_1 = T_2 = T_h, \quad T_3 = T_4 = T_c$$

则得到

$$V_4/V_1 = V_3/V_2 \text{ or } V_2/V_1 = V_3/V_4$$

代入到吸放热的式子里可以得到关系

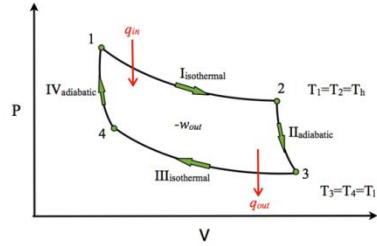
$$\frac{Q_h}{T_h} = -\frac{Q_c}{T_c}$$

这个式子中说明在高温处吸收的热量与温度的比值和在低温处放出的热量与温度的比值是相同的，但一个是吸热一个是放热，因此符号相反。而在绝热过程中没有热量交换。那么如果我们计算一个形如  $\frac{\delta Q}{T}$  的量沿卡诺循环转一圈做积分的话，其结果为零。在力学里这暗示着可能存在类似势能的物理量，在热力学里这暗示着可能存在一个状态函数。状态函数仅是状态的函数，与过程无关，因此一个状态函数沿任意热力学循环其总变化为零。但上面的讨论仅是对卡诺循环进行的讨论，而不是针对任意热力学循环。因此要确定是否存在一个相关的状态函数还需更细致的研究。

对于任意一个足够小的准静态过程，由热力学第一定律可知

$$\delta Q = dE_{int} + \delta W = C_V dT + p dV = nC_V dT + nRT \frac{dV}{V}$$

要计算对于某个准静态过程的热量变化，要对上式沿该过程进行积分。其积分结果仅知道初末态是不够的，还需要知道准静态过程的细节，具体来说就是要知道



温度和体积的函数关系

$$T = T(V)$$

知道了这个关系之后才能完成相应的积分。显然过程不同，积分结果不同，也就是说体系热量的变化是与热力学过程有关的。这也是之前曾经讨论过的结果，即吸放热是过程量，不是状态量。

对于该式两边除以温度后得到

$$\frac{\delta Q}{T} = nc_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} = d(nc_V \ln T + nR \ln V)$$

由于等式右边为全微分，因此可以定义

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

即 $\frac{\delta Q}{T}$ 可以写成函数 $S$ 的全微分，这个函数被称为熵。对于任意准静态过程熵的变化为

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_i^f dS = S_f - S_i \\ &= \int_i^f d(nc_V \ln T + nR \ln V) = nc_V \ln \frac{T_f}{T_i} + nR \ln \frac{V_f}{V_i} \end{aligned}$$

可以看到熵的变化仅与系统的初态和末态有关，和具体的热力学过程无关。因此熵是一个状态函数。

从我们发现或定义熵这个物理量的过程中可以看到，这个物理量是通过数学推导发现的，而不是从实验中发现。另外这个物理量似乎很难找到一个与其类似的物理量。这使得理解这个物理量的物理意义变得比较困难和抽象。

### 再论自由膨胀

在自由膨胀的过程中，体系并不吸放热，

$$\Delta Q = 0$$

则积分

$$\int_i^f \frac{\delta Q}{T} = 0$$

但这并不意味着在自由膨胀的过程中熵变为零，因为自由膨胀过程并不是一个准静态过程，该积分不是体系熵变。由于熵为状态函数，因此要计算一个自由膨胀过程的熵变，可以另外一个连接相同初末态的准静态过程来计算。由此可以得到

$$\Delta S = nc_V \ln \frac{T_f}{T_i} + nR \ln \frac{V_f}{V_i} = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

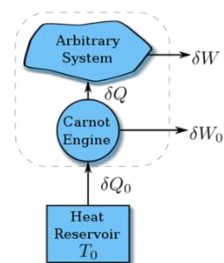
对于自由膨胀，由于  $V_f > V_i$ ，因此对于自由膨胀过程熵变是正的

$$\Delta S > 0$$

也就是说自由膨胀是熵增过程。而对于自由膨胀的逆过程自然就是熵减的过程。但是其逆过程是不会自然发生的，是不可逆过程，也就是说没有自由压缩过程。那么是不是就意味着不可逆过程都是熵增过程呢？

### 克劳修斯定理

为研究熵与热力学过程的关系，考虑这样一个模型：如图所示，任意一个热力学系统在温度为  $T$  时从外界吸收热量  $\delta Q$ ，同时对外做功  $\delta W$ 。由于  $\frac{\delta Q}{T}$  与吸收热量的方式无关，因此可以将一个卡诺热机连接到一个温度为  $T_0$  的热源上，热机从热机中吸取热量  $\delta Q_0$ ，对外做功  $\delta W_0$ ，同时为前一个系统提供热量  $\delta Q$ 。这相当于说对于卡诺热机其等温吸热过程是在与热源热交换过程中完成的，其等温放热过程是与前一个系统热交换过程中完成的，因此存在关系



$$\frac{\delta Q}{T} = \frac{\delta Q_0}{T_0}$$

即

$$\delta Q_0 = T_0 \frac{\delta Q}{T}$$

在一个循环过程中，从热源中吸收的总热量为

$$Q_0 = T_0 \oint \frac{\delta Q}{T}$$

循环过后，所考虑的系统与卡诺热机作为一个整体回到了初态，其内能没有变化，因此有关系

$$Q_0 = \Delta E_{int} + W + W_0 = W + W_0 = W_{total}$$

整体来看，这就是相当于从热源提取热量  $Q_0$  并将之转换为功  $W_{total}$ 。但由热力学第二定律的开尔文表述可知这是不容许的，除非

$$W_{total} \leq 0$$

也就是是不是从热源提取热量转换为对外做功。而是外界对系统做功，将之转换为热量输入到热源中去。所以就得到一个结论，对于任意一个热力学循环过程，

存在关系

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

这被称为克劳修斯不等式。如之前的分析，由于所考虑的热力学循环过程不一定是准静态过程，因此此积分不一定是体系的熵变。熵是状态函数，热力学循环后体系的初末态相同，体系的熵变应该为零。如果所考虑的热力学循环过程是可逆的，那么将此过程翻转过来就可以得到关系

$$-\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

那么联合起来就得到结论，对于可逆过程，

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

### 熵增原理

对于一个孤立体系，它自发地从状态 1 演化为状态 2，此过程可能是可逆的，也可能是不可逆的。我们总可以找到一个可逆过程让体系从状态 2 回到状态 1，与之前的自发过程联合起来就构成了一个热力学循环。因此由克劳修斯定理有不等式

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_2^1 \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

其中从状态 2 到状态 1 的过程为可逆过程，因此左边第二个积分为 1 状态的熵与 2 状态的熵的差

$$\int_2^1 \frac{\delta Q}{T} = S_1 - S_2$$

则

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + (S_1 - S_2) \leq 0$$

因此对自发过程而言，末态 2 与初态 1 的熵差满足关系

$$\Delta S = S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

由于我们考虑的是孤立体系的自发过程，其吸放热

$$\delta Q = 0$$

因此可以得到对于孤立体系的自发过程而言，存在关系

$$\Delta S \geq 0$$

这就是所谓熵增原理：孤立体系的熵是不会减少的，它要么为常数（对于可逆过程），要么增加（对于不可逆过程）。

由于所有的真实过程都是不可逆的，因此可以用熵增原理来表述热力学第二定律：任意体系及其环境的总熵对于自发过程而言总是在增大

$$\Delta S = \Delta S_{syst} + \Delta S_{env} > 0$$

## 时间箭头

对于很多自发过程，我们所看到的都是单向的演化过程，而看不到自发的翻转过程。例如热自发从冷的物体传导到热的物体中；气体的自由膨胀等等。其自发的翻转过程并不违反热力学第一定律，但是违反了热力学第二定律。这也说明了仅有热力学第一定律是不够的。从熵的角度来看，这些过程都是熵增的过程。这也提供了我们对时间的理解。物理的底层物理规律如牛顿方程，薛定谔方程等等都是时间反演对称的，也就是说如果盯着一个粒子观测，时间是正向还是反向是没有区别的。但在宏观过程中时间是有方向的，这种宏观时间的方向，或者说“时间箭头”的来源是粒子的统计行为。因此熵可以作为“时间箭头”的标志，即时间的方向是使得熵增的方向。

## 熵和热力学第二定律的统计诠释

从宏观角度理解熵并不容易，在一个准静态过程中 $\frac{\delta Q}{T}$ 的累积为熵的变化。那么不同温度下吸放热的累积其物理本质是什么呢？这就需要从微观的角度来理解。之前讨论过体系的宏观态是对其微观状态的统计。那么可以从微观的角度仔细讨论一下在自发热力学过程中发生了什么。

还是用扔硬币的例子来看。为了方便标志，将硬币的正反面用 $\uparrow, \downarrow$ 来标志，则三枚硬币随机扔出后可以得到八个微观状态：

$$1(\uparrow\uparrow\uparrow), 2(\uparrow\uparrow\downarrow), 3(\uparrow\downarrow\uparrow), 4(\downarrow\uparrow\uparrow), 5(\uparrow\downarrow\downarrow), 6(\downarrow\uparrow\downarrow), 7(\downarrow\downarrow\uparrow), 8(\downarrow\downarrow\downarrow)$$

由等概率原理知道这八个状态是等概率出现的。但是由于无法区分硬币与硬币之间的差别，其中的 2, 3, 4 是无法区分的，我们会认为它们是相同的态，即都是 2 个 $\uparrow$ 和 1 个 $\downarrow$ 的状态。对于 5, 6, 7 来说也一样，因此状态数就变成了四个态，即

(3 ↑), (2 ↑ 1 ↓), (2 ↓ 1 ↑), (3 ↓)

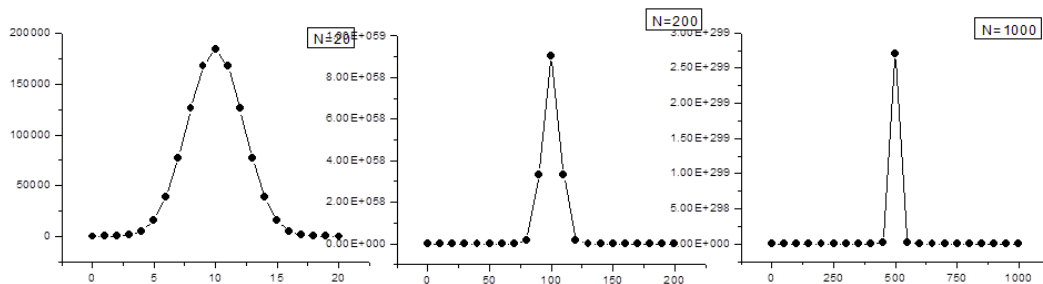
但对于这四个态来说它们的出现概率并不相同，(3 ↑)和(3 ↓)出现的概率是1/8，而(2 ↑ 1 ↓)和(2 ↓ 1 ↑)出现的概率是3/8。当硬币增多时这样的差别会变的更大，下表是 100 个硬币的结果

Macrostate		Number of Microstates	Probability
Heads	Tails		
100	0	1	$7.9 \times 10^{-31}$
99	1	$1.0 \times 10^2$	$7.9 \times 10^{-29}$
90	10	$1.7 \times 10^{13}$	$1.4 \times 10^{-17}$
80	20	$5.4 \times 10^{20}$	$4.2 \times 10^{-10}$
60	40	$1.4 \times 10^{28}$	0.01
55	45	$6.1 \times 10^{28}$	0.05
50	50	$1.0 \times 10^{29}$	0.08
45	55	$6.1 \times 10^{28}$	0.05
40	60	$1.4 \times 10^{28}$	0.01
20	80	$5.4 \times 10^{20}$	$4.2 \times 10^{-10}$
10	90	$1.7 \times 10^{13}$	$1.4 \times 10^{-17}$
1	99	$1.0 \times 10^2$	$7.9 \times 10^{-29}$
0	100	1	$7.9 \times 10^{-31}$

很容易可以得到这个分布的计算公式就是二项式分布，对于 N 个硬币，分布为 (m ↑, N - m ↓) 的数量为

$$P(m \uparrow, N - m \downarrow) = C_N^m = \frac{N!}{m!(N - m)!}$$

下图为 N 不同时的分布曲线



可以看到当 N 很大时，差不多一半硬币朝上，一半硬币朝下这样的概率是远大于其他状态的。也就是说如果把非常多的硬币随机扔出去，得到的结果基本上就是一半硬币朝上，一半硬币朝下。而想扔出所有硬币都朝上这样的状态非常困难，

甚至于基本不可能。尽管每个微观态都是等概率出现的，但是由于微观态的简并，或者说某些微观态的不可区分，导致宏观看到的是简并态并不等概率出现，而是出现概率正比于微观态的简并度。

类似的方式可以用来讨论自由膨胀过程。如果有两个相同大小的容器，初始时气体都处于其中一个容器中，当把两个容器联通后，部分粒子就会运动到原来没有粒子的容器中去，每个粒子在两个容器中出现的概率是相同的。但如果要数数某一时刻每个容器中有多少个粒子，其结果和之前扔硬币的结果完全相同。也就是说基本上看到结果都是两个容器中有相同数量的硬币。原则上也会看到所有的粒子又都回到了第一个容器中的情况，但观测到的概率及其低，当粒子数很多的时候，这个概率基本上就是零。具体来说，对于  $N$  个粒子的体系，出现这样情况的概率为

$$p = \frac{1}{2^N}$$

### 玻尔兹曼熵

对比上面例子中的初末态，初始时体系只有一个态，就是所有粒子都处于第一个容器中（这里仅就粒子处于哪个容器的角度做统计）。但联通后粒子的状态一下增加了非常多，变为了 $2^N$ 的状态，即每个粒子可以在第一容器中也可以在第二的容器中。原状态为新状态的一种，其所占比例为 $\frac{1}{2^N}$ ，从而导致宏观看体系演化的不可逆。

对于绝热自由膨胀，由之前的讨论知道其熵增为

$$\Delta S = Nk_B \ln \frac{V_f}{V_i}$$

就这个例子而言

$$V_f = 2V_i$$

因此其熵增为

$$\Delta S = Nk_B \ln 2 = k_B \ln 2^N$$

这个式子中出现了 $2^N$ ，暗示了体系的熵增是与微观状态数相关的。利用统计力学可以证明如果用 $\Omega$ 来表示一个宏观体系中所有微观状态的状态数，那么体系的熵为

$$S = k_B \ln \Omega$$

这样的熵表示称为**玻尔兹曼熵**。因此熵这个物理量的确描述的是体系的微观状态数。而熵增原理则说明当条件容许时体系的状态数总是在增加的。这也是等概率原理的一个必然结果。

当对于一个体系，当用每个粒子的位置、速度来标志微观状态时，其微观状态数是无穷大的，这时候 $\Omega$ 对应的是相空间中的体积。（类比：当数一个线段中有多少个点时，数目为无穷多，但可以用线段的长度来度量这个量）

在很多时候对体系做统计的时候并不是直接统计每个微观态，而是针对体系的某种简并态做统计。例如在玻尔兹曼分布时是对具有相同能量的粒子做统计，这时候是统计的微观状态的能量简并态。用 $i$ 来标志不同的简并态，若出现这种简并态的概率为 $p_i$ ，则体系的熵可以写成

$$S = -k_B \sum_i p_i \ln p_i$$

这种熵表示形式称为**吉布斯熵**。

由于熵是对于体系状态数的统计，因此它不仅在物理学里非常有用，而且在其他一些学科里也非常有用。例如在信息理论中定义了所谓 **Shannon 熵**，其基本形式和统计物理里的熵有类似的形式。对于一个分立的随机变量 $X$ ，它的可能值集合为 $\{x_1, \dots, x_n\}$ ，取某值的概率为 $P(X)$ ，则 **Shannon 熵**定义为

$$H(X) = - \sum_i P(x_i) \log_b P(x_i)$$