可逆与不可逆过程

如果一个物理过程使宇宙总的熵增加：　不可逆过程

如果一个物理过程使宇宙总的熵不变：　可逆过程

熵和无序度

准静态的等温膨胀， 保持温度不变，分子内能不变。
输入热量dQ, 对外做功dW’

$$dU = 0 = dQ + dW = dQ - dW'$$

$$dQ = dW' = pdV = \frac{nRT}{V} dV$$

$$\frac{dV}{V} = \frac{dQ}{nRT}$$

气体膨胀后，分子在更大的空间活动，但内能不变。分子运动变得更加无序，$\frac{dV}{V}$ 表示无序度增加，并正比于

$$\frac{dQ}{T}$$

熵和无序度

熵是状态函数， 我们关心 熵的变化

$dS=?$

引入：

系统的熵为S,则在温度T时，在无限小的可逆过程的熵的变化为

$$dS=\frac{dQ}{T}$$

可逆等温过程中： $\Delta S=S_2-S_1=\frac{Q}{T}$

熵

$$dS=\frac{dQ}{T}$$ （在无限小的准静态的可逆过程中，定义熵, 和无序度相关）

可逆等温过程： $$\Delta S=S_2-S_1=\frac{Q}{T}$$

$$\frac{Q}{T}$$ 描述热流入系统时无序度的增加

例: 1公斤的冰在0° C时可逆的融化成水，熵的变化是多少？冰的融化热为L_f=3.34 x 10^5 J/kg.

分析：这是等温可逆过程

$$Q=mL_f=3.34\times10^5\text{J}$$

$$\Delta S=S_2-S_1=\frac{Q}{T}=\frac{3.34\times10^5 J}{273K}=1.22\times10^3 J/K$$

由可逆过程计算熵的变化

无论是否是等温过程，都可以定义可逆过程中熵的变化。分解成无限小的可逆的步骤。每一步，无限小的热dQ在温度T时加入系统，因此总的熵变为:

$$\Delta S=\int_1^2 \frac{dQ}{T}$$

熵描述系统在特定状态的无序程度，因此熵的变化并不取决于路径，任意一个从初态1到末态2的路径，都相同。因此熵和内能一样，是状态量。但是上式仅适用于计算可逆过程中的熵变。

例： 将水从0° C加热到100 ° C，计算其熵的变化。设水的比热容为 $4190 J/kg\cdot K$

熵是状态量，和路径无关。想象一个可逆过程，水的温度以无限小步长dT增加。

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_{T_1}^{T_2} mc\frac{dT}{T} = mc\ln\frac{T_2}{T_1}$$

$$= (1.00\ \mathrm{kg})(4190\ \mathrm{J/kg\cdot K})\left(\ln\frac{373\ \mathrm{K}}{273\ \mathrm{K}}\right) = 1.31\times 10^3\ \mathrm{J/K}$$

由可逆过程计算熵的变化

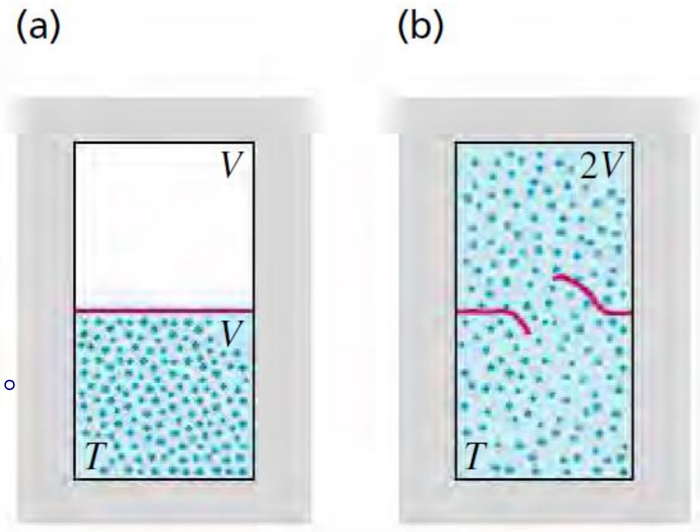
从状态1到状态2， 熵仅取决于当前状态， 并不依赖于具体的过程，所有的过程熵的变化都相同。

但是$\Delta S=\int_1^2 \frac{dQ}{T}$仅用于通过可逆过程计算熵变。

不可逆过程的熵变

问题:气体自由膨胀中熵如何变化?

一个绝热的容器里，被隔板分成上下两部分。上半部分是真空。打开隔板，分子自由膨胀扩散到整个容器，求熵的变化。



此过程中，Q=0, W=0, ΔU=0
因此，ΔT=0。 似乎熵也不变。
但是

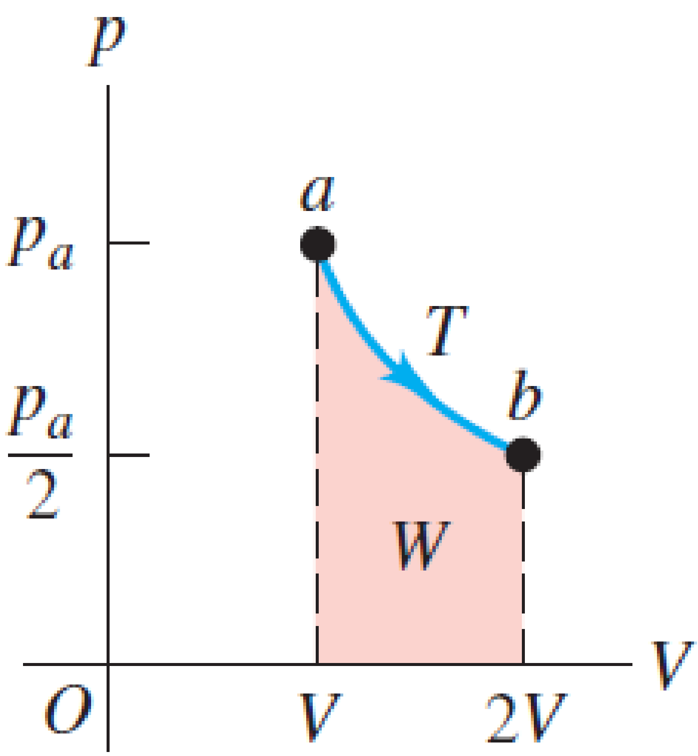
$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ}{T}$$

该式仅适用于可逆过程。自由膨胀过程不可逆。

因为熵是状态函数，只取决于初末态。因此可以用初末态相同的可逆过程变化来等价的求解。

问题:自由膨胀中熵如何变化？

可以用温度T下的等温
膨胀这一可逆过程由体积V膨胀到
体积2V求解。



等温膨胀下，做的功为：

$$W = nRT\ln(\frac{V_2}{V_1}) = nRT\ln(\frac{2V}{V})$$

$$Q = W = nRT\ln(\frac{2V}{V}) = nRT\ln(2)$$

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = nR\ln 2$$

不可逆过程的熵变

假设1kg的100° C热水和1kg的0 ° C冷水接触，熵的变化是多少？假设水的比热容是4190 J/kg K.

这是一个不可逆的过程。但熵是状态量。因此需要利用可逆的过程代替来计算（见前面例子）分别计算冷水和热水熵变（见前面例子)。最终温度50° C

热水的熵的变化：

$$\Delta S_H = mc\int_{T_1}^{T_2}\frac{dT}{T} = (1.00\ \mathrm{kg})(4190\ \mathrm{J/kg\cdot K})\int_{373\ \mathrm{K}}^{323\ \mathrm{K}}\frac{dT}{T}$$

$$= (4190\ \mathrm{J/K})\left(\ln\frac{323\ \mathrm{K}}{373\ \mathrm{K}}\right) = -603\ \mathrm{J/K}$$

冷水的熵的变化：

$$\Delta S_C = (4190\ \mathrm{J/K})\left(\ln\frac{323\ \mathrm{K}}{273\ \mathrm{K}}\right) = +705\ \mathrm{J/K}$$

总的变化:

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_H + \Delta S_C = (-603\ \mathrm{J/K}) + 705\ \mathrm{J/K} = +102\ \mathrm{J/K}$$

不可逆过程的熵变

一个封闭的系统中，不可逆的热流总会导致熵的增加。

将上述热水冷水混合，总的熵变仍然为 102J/K.

系统在从非平衡态向平衡态转变时，熵总是连续增加。

如第一份4190J热量的传递将热水降为99°C，将冷水加热1°C,熵变为：

$$\Delta S = \frac{-4190\ \mathrm{J}}{373\ \mathrm{K}} + \frac{4190\ \mathrm{J}}{273\ \mathrm{K}} = +4.1\ \mathrm{J/K}$$

熵增和热力学第二定律

在一个孤立的系统中，熵总是不变或者增加的。只有可逆过程熵才是不变的。

盐水中的水蒸发，盐开始结晶，变得更加有序。但是蒸发完的水分子更加无序。整个孤立的系统熵是增加的。

熵与热力学第二定律

热力学第二定律：在一个封闭的系统中熵只会增加或不变。

$$\Delta S \geq 0$$

教室中一个分子在教室前半部分的几率是1/2，而所有分子同时在教室前半部分的几率是$(1/2)^N$.

假设教室中有1000mol分子，

$$N = 1000 N_A = 6.02 \times 10^{26}$$

所有气体分子都集中在教室前半部分的几率为

$$\left(\frac{1}{2}\right)^{6.02 \times 10^{26}}$$

所以气体自发的自由压缩到教室前半部分的几率小到
…

熵的增加

熵：　微观解释

微观和宏观态

四个正面

三个正面
一个反面

两个正面
两个反面

一个正面
三个反面

四个反面

$N = 100$

共有$2^{100} = 1.27 \times 10^{30}$种微观态

一半正一半反：对应1.01×10^{29}种微观态

对热力学过程来说，
几率最大的宏观态
对应于数目最多的微观
态

熵的微观态解释

宏观态： P、V、T

微观态： 分子的位置、速度等

1 mol 气体分子，微观态取决于 6.02×10^{23}个分子的位置和速度

气体自由膨胀，分子的可能位置增加，微观态数目增加，分子更加无序，对应的熵增加

熵的计算

给定的宏观态下的微观状态的数目

熵

$$s = k \ln w$$

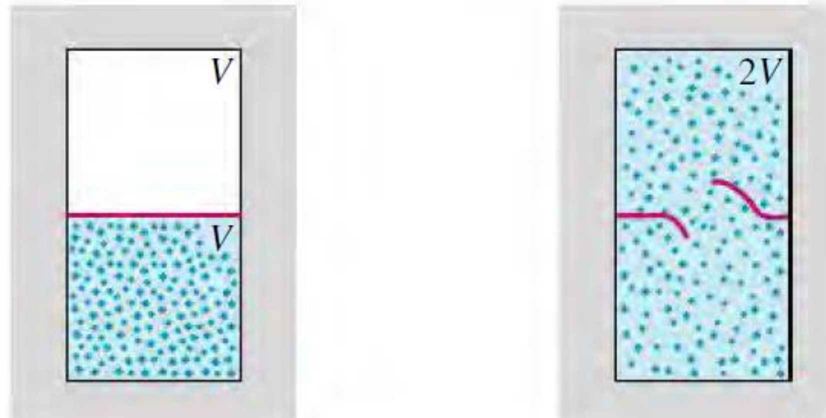
玻尔兹曼常数

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k \ln w_2 - k \ln w_1 = k \ln \frac{w_2}{w_1}$$

热力学过程中，熵的绝对值不重要，两个宏观态之间熵的变化，对应于可能的微观态的数目的比值。

熵变的计算

气体由体积V自由膨胀到体积2V,其熵的变化是多少？



w_1 $\qquad$ $w_2=2^N w_1$

体积V时，分子的数目是N=nN_A。体积膨胀后，每个分子的可能的微观态加倍。考虑到所有分子

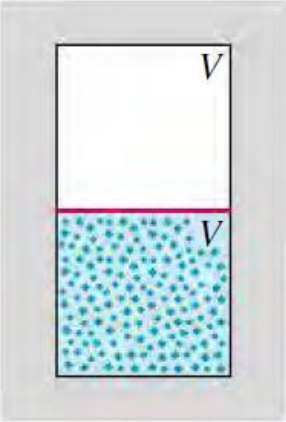
$$w_2 = 2^N w_1$$

$$\underline{\Delta S} = k\ln\frac{w_2}{w_1} = k\ln\frac{2^N w_1}{w_1}$$

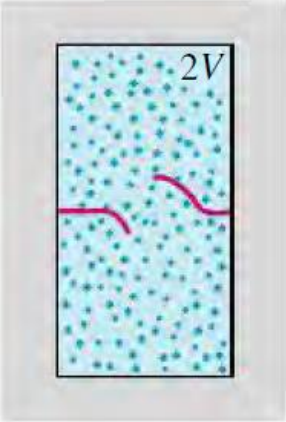
$$= k\ln 2^N = \underline{Nk\ln 2}$$

熵变的计算

自由膨胀过程中的熵变
体积由V增加到2V



w_1



$w_2 = 2^N w_1$

$$\Delta S = Nk \ln 2$$

$$N = nN_A \qquad k = R/N_A$$

$$\Delta S = (nN_A)(R/N_A)\ln 2$$
$$= nR\ln 2$$

熵和概率

熵的吉布斯表达

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

P_i : 发现系统处在第i个宏观态的几率

$$P_i = \frac{n_i}{N}$$

熵

熵的最概括的理解，是表述系统的不确定性。系统达到平衡态时，熵最大，因为除了守恒量外，其他系统初始的信息全部丢失。熵增加，忽略了系统的细节。

熵是一个非守恒的态函数（熵可以增加）。对于孤立的系统，熵永远不会减少。

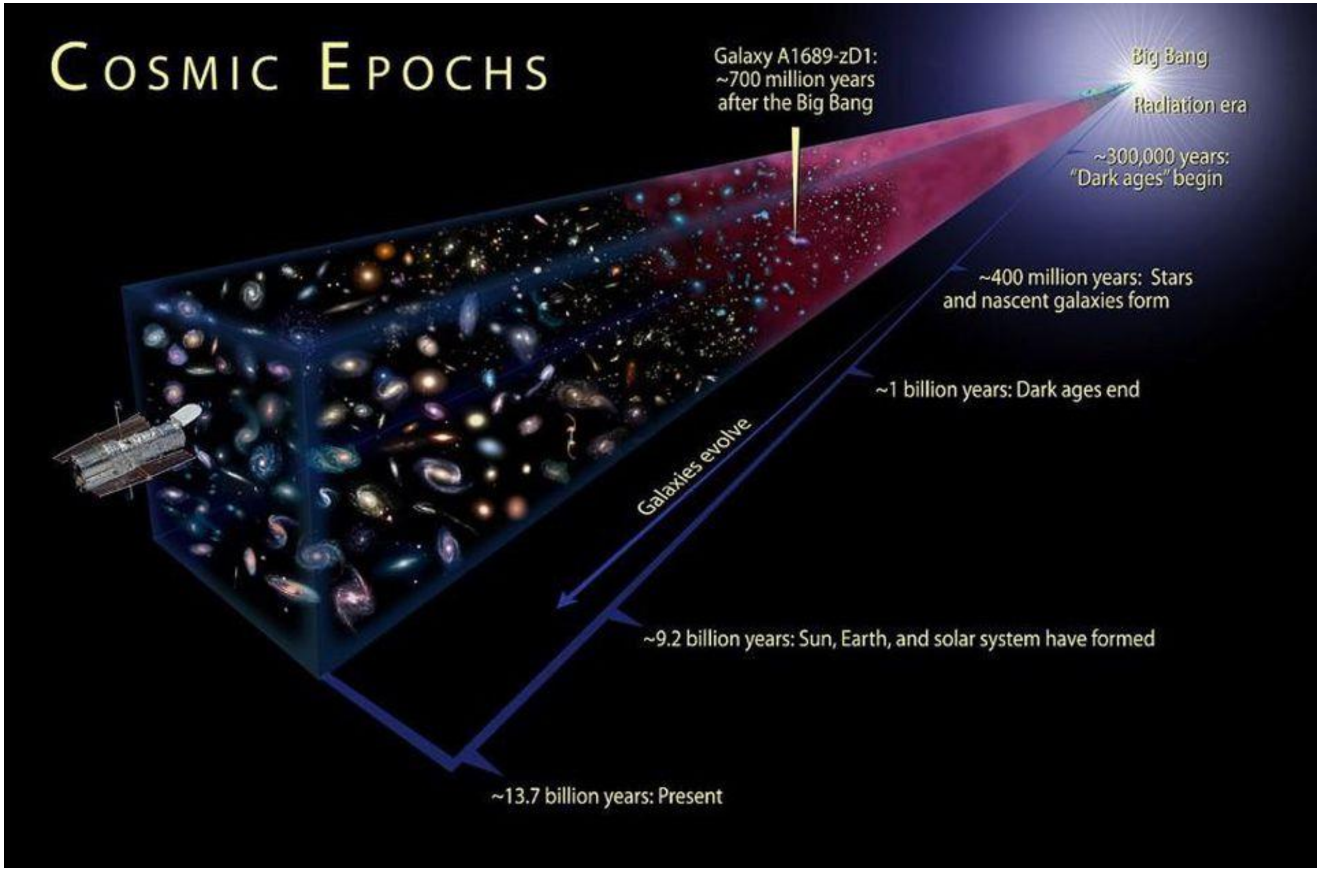
熵的箭头和时间箭头方向相同。

和很多状态函数不同，熵无法被直接观测，只能被计算。

熵的维度是能量除以温度。

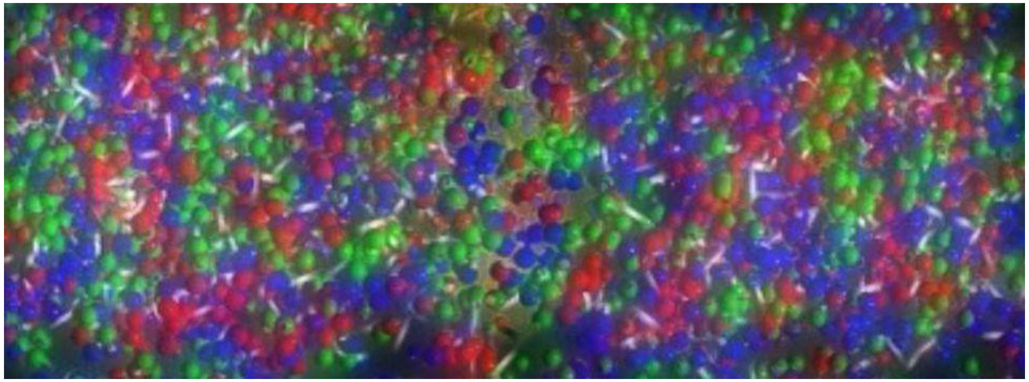
字典中的熵的定义：无法做有用功的每单位温度的热能的测量。

宇宙的熵变



NASA, ESA, and A. Feild (STScI)

宇宙的熵变

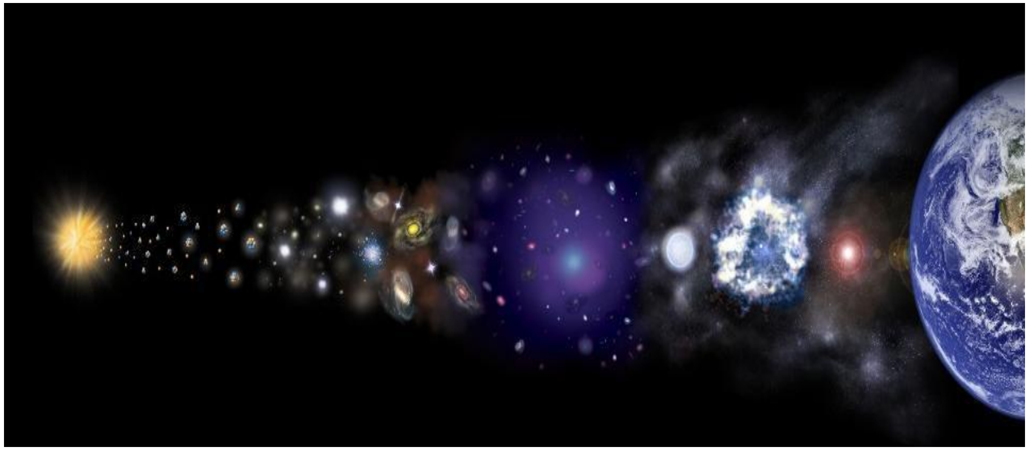


根据克劳修斯不等式 $dS \geq \frac{đQ}{T}$

大爆炸

大自然是建造师还是破坏者？

大自然是混沌还是有序?

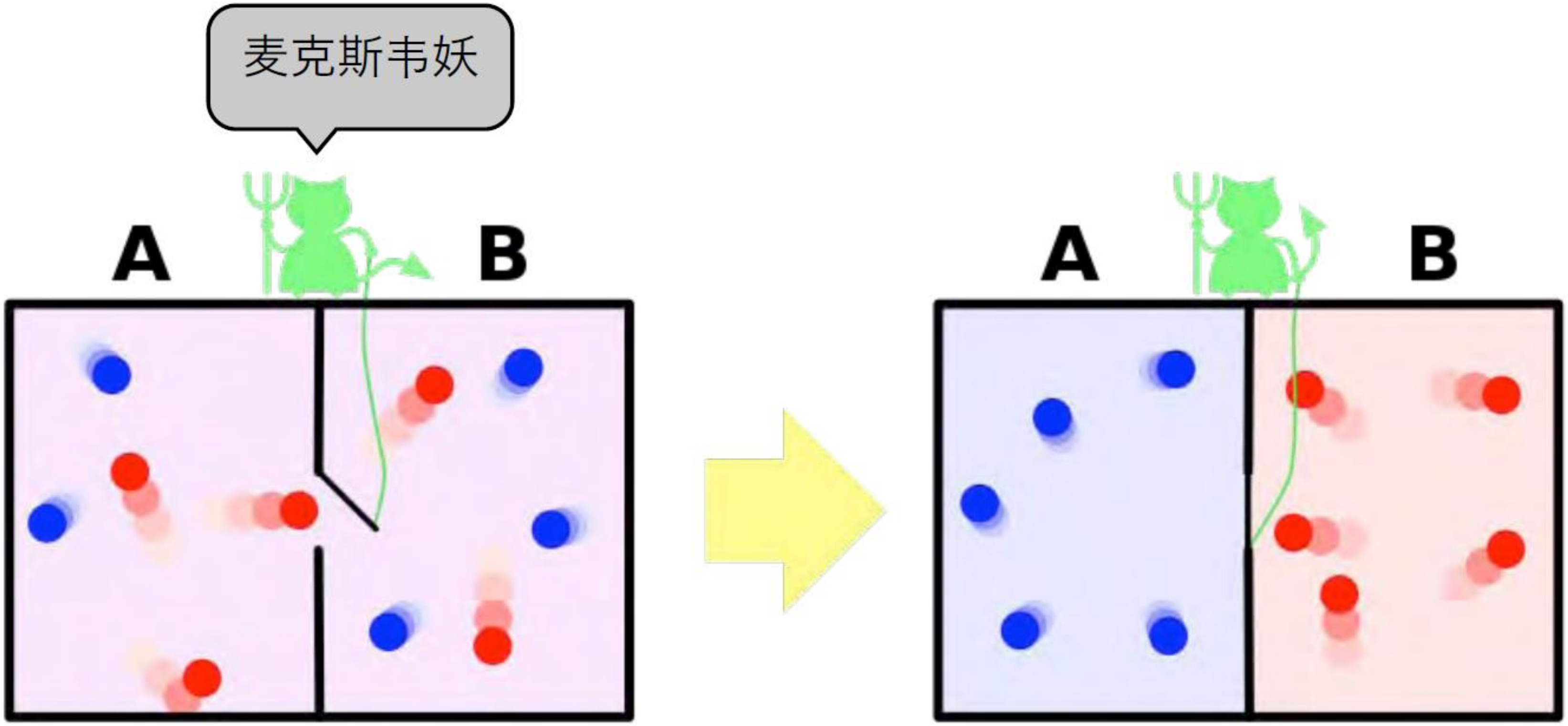


现在的宇宙

$10^{10^{26}}$年，宇宙温度$10^{-30}K$

未来的宇宙

麦克斯韦妖

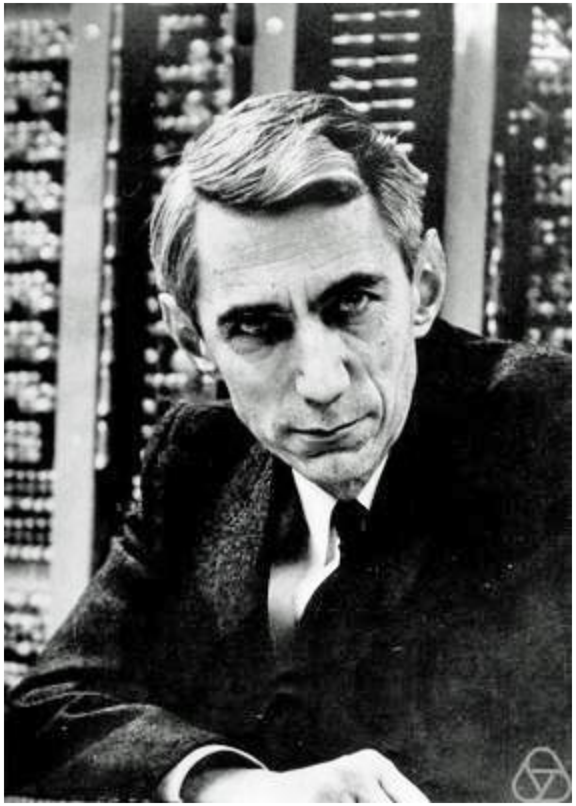


$$S = -K\sum_{i}^{\Omega} P_i \ln P_i$$

信息论，信息和信息熵

	信息量：	为真的几率 P
牛顿的生日是一年中的某一天	少	P=1
牛顿的生日是在下半年	中	P=1/2
牛顿的生日是某月25日	大	P=12/365

如果缺少任何先验信息，一个描述为真的几率越大，则信息量越少。



Claude Shannon

A Mathematical Theory of Communication, 1948

信息

香农的信息量：

$$Q = -k\log P$$

P: 该描述的几率
k: 正的常数

如果采用以2为底的对数，$\log_2$，同时令$k=1$，信息量则以bit（比特）为单位。

如果以$\log_e$为底数(ln)，选择$k=k_B$，则和热力学相类似

如果我们有一系列的描述几率为P_i，对应的信息为$Q_i=-k\log P_i$，则平均的信息量S为

$$S = \langle Q \rangle = \sum_i Q_i P_i = -k\sum_i P_i \log P_i$$

平均信息成为香农的信息熵

香农信息熵

一个骰子出现1，2，3，4，5，6 的几率为:$1/6,1/6,1/6,1/6,1/6,1/6$

每一个结果的信息为$Q=-k\log\frac{1}{6}=k\log 6$

平均信息量为$S=k\log 6$

取$k=1$,以2为对数。则香农的信息熵为$2.58\ bits$

一个作弊的骰子出现1，2，3，4，5，6 的几率为:$1/10,1/10,1/10,1/10,1/10,1/2$，

则每个结果信息量为$k\log 10, k\log 10, k\log 10, k\log 10, k\log 10, k\log 2$

取$k=1$,香农的信息熵为S=k$(5\times\frac{1}{10}\log 10+\frac{1}{2}\log 2)=k(\log\sqrt{20})$(为$2.16\ bit$)

信息熵定量了我们获取信息的多少，通过对特定的量的测量

信息

Rolf Landauer: 信息本身也是物理量

一台计算机保存了N个bits的信息，同一个温度为T的热库相连接。Bits为0或者1。

物理擦除信息，不可逆。原来的信息需要全部消失。如擦除为所有bits设置为0。

该不可逆过程减少了态的数量为$\ln 2^N$,系统的熵下降$Nk_B\ln 2$,或者$k_B\ln 2$每bit.

宇宙总熵不会减少，环境的熵需要增加$k_B\ln 2$每bit.

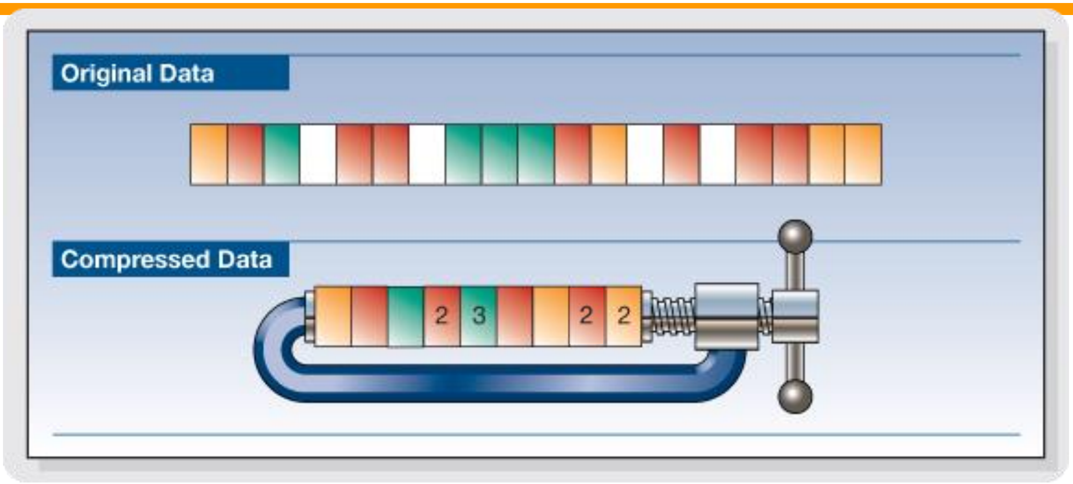
因此需要向环境消耗等价于$k_B T\ln 2/bit$的热量。

数据压缩

中华人民共和国 7个字符
中国 2个字符
华 1个字符

ABABABABABABAB 压缩完 7AB

内容无重复，随机，如 π 就很难压缩



压缩的步骤：

1. 对文件编码
2. 用最短的符号代替

两种结果（需要1个二进制位： 硬币正反）
三种结果（需要2个二进制位： 球赛输赢平）
六种结果（需要3个二进制位： 骰子）

http://www.ruanyifeng.com/blog/2014/09/information-entropy.html

数据压缩

在均匀分布的情况下，假定一个字符（或字符串）在文件中出现的概率是p。需要log2(1/p)个二进制位表示替代符号

假定文件有n个部分组成，每个部分的内容在文件中的出现概率分别为p_1、p_2、...p_n。那么，替代符号占据的二进制最少为：

```
log₂(1/p₁) + log₂(1/p₂) + ... + log₂(1/pₙ)

= ∑ log₂(1/pₙ)
```

文件压缩的极限

对于n相等的两个文件，概率p决定了这个式子的大小。p越大，表明文件内容越有规律，压缩后的体积就越小；p越小，表明文件内容越随机，压缩后的体积就越大

http://www.ruanyifeng.com/blog/2014/09/information-entropy.html

数据压缩

便于文件比较,除以n，可以得到平均每个符号所占用的二进制位。：

$$\sum \log_2(1/p_n) \ / \ n$$

$$= \log_2(1/p_1)/n + \log_2(1/p_2)/n + \ldots + \log_2(1/p_n)/n$$

等价于：

$$p_1 * \log_2(1/p_1) + p_2 * \log_2(1/p_2) + \ldots + p_n * \log_2(1/p_n)$$

信息熵

$$= \sum p_n * \log_2(1/p_n)$$

$$= E(\log_2(1/p))$$

数据压缩

假定有两个文件都包含1024个符号，在ASCII码的情况下，它们的长度是相等的，都是1KB。甲文件的内容50%是a，30%b，20%是c，则平均每个符号要占用1.49个二进制位。

```
0.5*log₂(1/0.5) + 0.3*log₂(1/0.3) + 0.2*log₂(1/0.2)

= 1.49
```

每个符号要占用1.49个二进制位，那么压缩1024个符号，理论上最少需要1526个二进制位，约0.186KB，相当于压缩掉了81%的体积

乙文件的内容10%是a，10%是b，......，10%是j，则平均每个符号要占用3.32个二进制位。

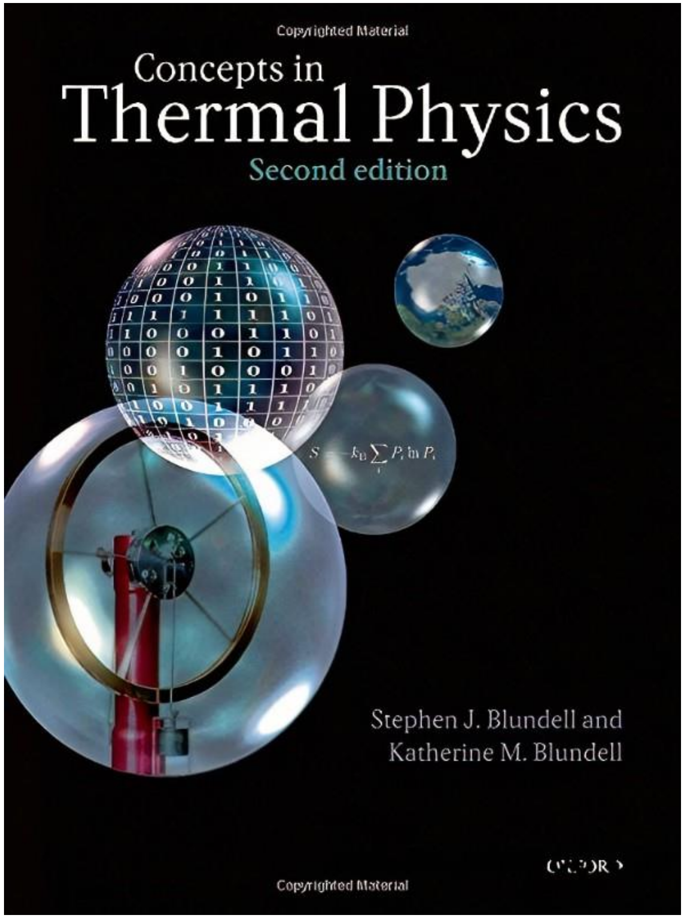
```
0.1*log₂(1/0.1)*10

= 3.32
```

每个符号要占用3.32个二进制位，那么压缩1024个符号，理论上最少需要3400个二进制位，约0.415KB，相当于压缩掉了58%的体积。

文件内容越是分散（随机），所需要的二进制位就越长。所以，这个值可以用来衡量文件内容的随机性（又称不确定性）。这就叫做信息熵

信息论，信息和信息熵

Concept in Thermal physics



量子信息

Baye’s 理论

祝大家一切顺利！

Happy 2022 and Best wishes!