

从等概率原理到热力学第二定律

姓名：惠中懿

学号：17341065

邮箱：huizhy@mail2.sysu.edu.cn

摘 要

出于对理论的喜爱，我从热力学与统计物理中最基本的原理“等概率原理”出发，推导出熵的概念和热力学第二定律的各种表述。并阐明了热力学第二定律的实质和各种表述的关系。最后写了一个“脑洞”：将熵增原理和最小作用量原理类比了一下。

关键词：等概率原理，热力学第二定律，熵

1 热力学与统计物理中最基本的原理

我对理论非常感兴趣，也希望以后能够成为一名理论物理学家。因此，学习每门物理课程我都渴望了解最基本的定律。但是在学习热学的过程中，最基本的热力学三定律却都是实验定律，这使我非常不满足。因此我在课余时间学习了一点点的统计物理，找到了最基本的原理：等概率原理。下面，我将从等概率原理出发，得到熵的概念和熵增原理，即热力学第二定律。

1.1 等概率原理

组成系统的所有微观粒子的运动状态的可能组合称为系统的微观态。想要研究一个系统，就要研究系统处于何种微观态上。可是由于微小的扰动，系统所在的微观态总是不断地变化，因此无法说系统处在何种微观态上。于是我们只能从统计的角度入手，研究每个态出现的概率。每个态出现的概率由等概率原理给出，等概率原理也是热力学与统计物理的最基本的原理。它的表述如下：

等概率原理：对于处于平衡态的孤立系统，所有可达到的微观态，出现的概率相同。

我们可以从直观上来理解等概率原理：在没有确切证据的情况下，没有理由认为某一个微观态比其他微观态优越，因此各个微观态出现的概率都相等。

1.2 熵

教材当中通过卡诺热机、热力学循环来引入熵的概念，我将从另一个很直观的角度来引入熵。

首先我们假设对于一个处于平衡态的孤立系统，共有 Ω 个微观态。根据等概率原理，取每个态的概率都相同且为

$$P_1 = P_2 = \cdots = P_\Omega = \frac{1}{\Omega}$$

问题在于： Ω 的数量级太大了，不是一个方便计算的数量。比如我们只考虑最简单的情况：系统中每个粒子只能取两个微观态，那么 Ω 的数量级为 $2^{N_A} = 2^{10^{23}}$ 。对于这样大的指数，取对数是一个很自然的想法，于是我们定义熵。

$$S = k_B \ln \Omega$$

其中 k_B 为玻尔兹曼常数。这就是刻在玻尔兹曼的墓碑上的式子，它也被称为玻尔兹曼熵。这样来引入熵的概念是非常自然的。

1.3 熵增加原理

下面我们将只通过等概率原理和熵的定义来推导出熵增加原理。

考虑一个孤立系统，假设系统接下来可能达到的宏观状态有 n 个，每个状态的微观态数目分别为 $\Omega_1, \Omega_2, \cdots, \Omega_n$ ，每个状态的熵分别为 S_1, S_2, \cdots, S_n ，设 S_m 是其中的最大值，即

$$S_m > S_i \quad (1 \leq i \leq n, i \neq m)$$

根据玻尔兹曼熵的定义

$$\ln \Omega_m > \ln \Omega_i \quad (1 \leq i \leq n, i \neq m)$$

对不等式两边同时取 e 指数，由于指数函数“增长速度很快”，可得

$$\Omega_m \gg \Omega_i \quad (1 \leq i \leq n, i \neq m)$$

根据等概率原理

$$P_i = \frac{\Omega_i}{\sum_j \Omega_j} \quad (1 \leq i \leq n)$$

$$P_m \gg P_i \quad (1 \leq i \leq n, i \neq m)$$

这样， P_m 以 1 为极限，也就只能取到状态 m 了。同时，状态 m 的熵 S_m 最大，因此有熵增原理，也被称为热力学第二定律

$$\delta S \leq 0$$

熵衡量着微观态数目，熵增大意味着微观状态数显著增大，也就意味着概率的显著增大。现实中总会取得概率趋近于 1 的状态，故熵也就只能增大了。

这样，熵增定律即热力学第二定律的实质就是：孤立系统的自发过程总是从热力学概率小的宏观状态向热力学概率大的宏观状态转变的。也可以说成：从热力学概率小的宏观状态向热力学概率大的宏观状态转变的这个过程，是不可逆的。

2 熵增原理的热力学表述

上面定义的熵是微观上的熵，这学期我们主要学习的是宏观上的熵。下面我们来看一下如何来把这两种熵等价起来，再进一步从等概率原理证明热力学第二定律的开尔文表述和克劳修斯表述。

2.1 克劳修斯熵和玻尔兹曼熵

宏观的熵是由克劳修斯定义的熵，也称为克劳修斯熵

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_{i,R}^f \frac{dQ}{T}$$

在统计物理中，想要完全给出这两个熵等价的证明，需要用到温度的统计定义。这远超出了课程要求，因此我们仅举一个例子来验证二者的等价。

下面以理想气体的等温可逆过程为例，验证克劳修斯熵和玻尔兹曼熵的等价性。

对于等温过程，根据热力学第一定律，有

$$dU = dQ + dW = 0, \quad dQ = -dW = pdV$$

根据理想气体状态方程 $pV = nk_B T$ 可得

$$T = \frac{pV}{nk_B}, \quad \frac{1}{T} = \frac{nk_B}{pV}$$

将上面两式带入克劳修斯熵的定义中，可得

$$\Delta S = \int_{i,R}^f \frac{dQ}{T} = \int_{i,R}^f \frac{nk_B}{pV} (pdV) = nk_B \int_{i,R}^f \frac{dV}{V} = nk_B \ln \frac{V_f}{V_i} = k_B \ln \frac{V_f^n}{V_i^n}$$

当所有条件相同时，对于单个分子，体积扩大一倍，这个分子的微观态数目也应该增多一倍。因此对于单个分子，微观态数目和体积成正比，即 $\Omega_{\text{单个分子}} \propto V$ 。

对于 n 个分子的系统，由于各个分子独立，微观态数目相乘，故 $\Omega \propto V^n$ ，那么可得

$$\frac{\Omega_f}{\Omega_i} = \frac{V_f^n}{V_i^n}$$

带入上式对克劳修斯熵的计算中，可得

$$\Delta S = k_B \ln \frac{V_f^n}{V_i^n} = k_B \ln \frac{\Omega_f}{\Omega_i} = k_B \ln \Omega_f - k_B \ln \Omega_i$$

注意到上式中的结果恰为玻尔兹曼熵 $k_B \ln \Omega_f = S_f, k_B \ln \Omega_i = S_i$, 故

$$\Delta S_{Boltzmann} = \Delta S_{Clausius}$$

只要我们选取某个状态 0, 使得 $S_{0Boltzmann} = S_{0Clausius}$, 那么就可以得到对于任意的状态, 都有玻尔兹曼熵等于克劳修斯熵, 即

$$S_{Boltzmann} = S_{Clausius}$$

2.2 熵增定律的热力学表述

大部分教材当中, 都会使用开尔文表述和克劳修斯表述来引入热力学第二定律, 并把两种表述看成热力学第二定律的等价表述。但是在我看来, 这两种表述都没有触及热力学第二定律的实质。

那么热力学第二定律的实质是什么呢? 之前我们说明了熵增定律就是热力学第二定律, 又该如何通过熵增定律来理解热力学第二定律的开尔文表述和克劳修斯表述呢?

首先我们给出热力学第二定律的开尔文表述和克劳修斯表述

开尔文表述: 不可能从单一热源吸取热量, 使之完全变为有用功而不产生其他影响。

克劳修斯表述: 不可能把热量从低温物体传到高温物体而不产生其他影响。

实际上, 熵增定律、开尔文表述、克劳修斯表述都是对自发反应方向的描述。熵增定律说: 熵增大的方向, 是反应的自发方向; 开尔文表述说: 热能转化为功的方向, 不是反应的自发方向; 克劳修斯表述说: 热能从低温物体传到高温物体的方向, 不是反应的自发方向。

那么我们就可以这样来理解热力学第二定律: 反应的自发方向是熵增大的方向, 而“热能转化为功”和“热能从低温物体传到高温物体”是两个熵减过程, 不是自发过程, 如果发生了, 就一定会产生其他影响。

3 熵增原理与最小作用量原理

这是我在接触到理论力学和热学后, 产生的一个小脑洞, 不知道有没有价值, 暂且写在这里。在理论力学中, 最小作用量原理是一个基本的原理。它的表述是

假设在 $t = t_1, t = t_2$ 系统的位置由两组坐标 $q^{(1)}, q^{(2)}$ 确定,
那么系统在这两个位置之间的运动会使得积分 $S = \int_{t_1}^{t_2} L(q, \dot{q}, t) dt$ 取最小值

在热学中，考虑一个孤立系统。由于反应的自发方向是熵增方向，因此熵总会不断增大，最终熵达到最大值，系统也就达到了平衡状态，以后熵不再改变，始终保持最大值。也就是说，系统的反应过程总会使得熵取最大值。如果我们把负熵看成一个作用量，那么系统的反应过程总会使得“负熵”取最小值。这和最小作用量原理非常像。

这种相似使我思考，热学体系能否通过最小作用量原理重新表述呢？更进一步地，我们可以将经典力学的广义坐标类比成热力学中的状态参数，即将 (P, V, T) 作为描述每一个热力学状态的“坐标”，将经典力学的运动曲线类比成热力学中的反应过程。通过上一段描述的“最小负熵原理”，我们就能够得到每一个体系的反应过程方程。

目前我还无法判断这个“脑洞”是否具有价值，但是我觉得这个想法至少是有趣的。进一步的思考就需要学习更多的知识了，在我系统学完理论力学和统计物理之后，我会再回来思考一下。暂时就想到这里。

4 总结

首先，本篇文章从统计物理中最基本的原理“等概率原理”出发，从一个自然的角度的角度，得到了熵的玻尔兹曼定义。通过等概率原理和熵的定义得到了熵增加原理。

接下来，我用理想气体的等温可逆过程，验证了玻尔兹曼熵与克劳修斯熵之间的等价性。我又分析了热力学第二定律的实质是阐明了反应自发的方向。

最后，我提出了一个小脑洞，将熵增原理和最小作用量原理类比。熵的负数类比成作用量，热力学状态参数类比成广义坐标，反应过程类比成运动曲线。畅想了一下，是否能将热力学体系用最小作用量原理重新表述。

参考文献

- [1] 刘玉鑫. 热学. 北京：北京大学出版社
- [2] 秦允豪. 热学. 北京：高等教育出版社
- [3] David Tong. Lectures on Statistical Physics
- [4] Daniel V. Schroeder. An Introduction to Thermal Physics