1 能量与热力学第一定律

1.1 热力学第一定律

公理 1.1 (热力学第一定律)**.** 能量是守恒的, 热量和功为能量的形式.

$$\mathrm{d}U = \text{đ}W + \text{đ}Q.$$

例 1.1. 用力 F 将弹性绳拉伸长度 $\mathrm{d}x$ 做功为 $\text{đ}W = F\mathrm{d}x$, 压活塞做功为 $\text{đ}W = -p\mathrm{d}V$.

外界对系统做功, 则 $\text{đ}W > 0$.

1.1.1 热容

对于体积功的情形, 假设内能可写为 $U(T, V)$,

$$\text{đ}Q = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\mathrm{d}V.$$

在分别约束体积和压强不变的情况下,

$$C_V = \left(\frac{\text{đ}Q}{\mathrm{d}T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V.$$

$$C_p = \left(\frac{\text{đ}Q}{\mathrm{d}T}\right)_p = C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$

注意

$\Delta U = C_V \Delta T$ 并非总是成立的. 只有改变 U 和 V 无关或者 V 不变时成立.

例 1.2. $1\,\mathrm{mol}$ 的单原子理想气体, $pV = RT$ 而 $U = \frac{3}{2}RT$, 故摩尔热容

$$C_V = \frac{3}{2}R, \quad C_p = C_V + R = \frac{5}{2}R, \quad \gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{5}{3}.$$

例 1.3. 对于非单原子的理想气体, 由

$$C_V = \frac{R}{\gamma - 1},$$

单位质量和单位体积的内能分别为

$$\tilde{u} = \frac{C_V V N T}{\rho V} = \frac{p}{\rho(\gamma - 1)}, \quad u = \rho \tilde{u} = \frac{p}{\gamma - 1}. \tag{1}$$

1.2 等温与绝热过程

定义 1.1 (准静态过程)**.** 过程谓准静态的, 如果它足够缓慢从而弛豫时间极短或每一时刻都可以视为平衡态.

定义 1.2 (可逆过程)**.** 一个过程谓可逆的, 如果该过程的反演可能发生.

例 1.4 (可逆过程)**.** 分子之间的碰撞反弹与分子和容器壁之间的碰撞反弹是可逆的.

例 1.5 (不可逆过程)**.** 鸡蛋打碎和通电电阻产热是不可逆过程. 将一致朝上的硬币晃动之后导致其方向随机也是不可逆过程.

如果操作足够缓慢, 保障系统在整个过程中都处于近似的平衡态, 则该过程谓准静态过程.

公理 1.2. 准静态过程是可逆的.

1.2.1 理想气体的等温膨胀

对于理想气体, $\Delta T = 0$ 意味着 $\Delta U = 0$.

$$\Delta Q = \int \text{đ}Q = -\int \mathrm{d}W = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V}\,\mathrm{d}V = RT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

1.2.2 理想气体的绝热膨胀

当 $\Delta Q = 0$, 对 $1\,\mathrm{mol}$ 理想气体有

$$\mathrm{d}U = C_V \mathrm{d}T = \frac{R}{\gamma - 1}\mathrm{d}T = -p\mathrm{d}V = -\frac{RT}{V}\mathrm{d}V. \tag{2}$$

从而 $TV^{\gamma-1} = \mathrm{const}$,

$$pV^\gamma = \mathrm{const}.$$

例 1.6 (绝热大气)**.** 再次考虑大气的

$$T\frac{\mathrm{d}p}{p} = -\frac{mg}{k_B}\mathrm{d}z,$$

由绝热条件知

$$(1-\gamma)\frac{\mathrm{d}p}{p} + \gamma\frac{\mathrm{d}T}{T} = 0.$$

从而

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}z = -\left(\frac{\gamma-1}{\gamma}\right)\frac{mg}{k_B} = -\frac{M_m g}{C_p}.$$

2 熵与热力学第二定律

2.1 热力学第二定律

公理 2.1 (热力学第二定律)**.** *不可能有这样的过程, 其唯一结果为热量完全转化为功.*

例 2.1. *砖块砸向地面, 机械能被转化为热能, 但相反的过程却难以发生.*

2.1.1 Carnot 热机

Carnot 热机由四个步骤组成:

1. $A \to B$: 气体自高温热源 T_h 处吸收热量 Q_h, 等温膨胀, 对外做功;

$$Q_h = RT_h \ln\frac{V_B}{V_A}.$$

2. $B \to C$: 接着气体会做绝热膨胀, 再次对外做功, 损失温度;

$$\frac{T_h}{T_l} = \left(\frac{V_B}{V_C}\right)^{1-\gamma}.$$

3. $C \to D$: 气体将热量 Q_l 释放给低温热源 T_l, 等温收缩, 被外界做功;

$$Q_l = RT_l \ln\frac{V_C}{V_D}.$$

4. $D \to A$: 气体最后做绝热收缩, 再次被外界做功, 温度上升回 T_h.

$$\frac{T_l}{T_h} = \left(\frac{V_D}{V_A}\right)^{1-\gamma}.$$

从而 $V_B/V_C = V_A/V_D$, 这刚好意味着 $V_A/V_B = V_D/V_C$, 从而

$$\frac{Q_h}{Q_l} = \frac{T_h}{T_l}, \quad \eta = \frac{W}{Q_h} = 1 - \frac{T_l}{T_h}.$$

推论 2.1 (Carnot 定理)**.** *运行在两个一定温度的热源之间的可逆热机, 效率皆相同.*

证明. 反向运行低效热机 E, 从低温处吸热, 被外界做功将热传给高温处. 将高效热机 E' 的输出功输入 E. 由于 E' 效率高, 抽取的 Q_h' 较小, 故实际上这个二热机的组合体自发地从低温处吸热运往高温处. □

推论 2.2 (热力学第二定律)**.** *不可能有这样的过程, 其唯一结果为热量自低温物体传到高温物体.*

证明. 否则把这个神器和 Carnot 热机构成联合, Carnot 放出 Q_l 热量它就将 Q_l 从低温处传向高温处, 则热量被完全转化为功, 违反公理 2.1. □

定理 2.1. *推论 2.2和公理 2.1等价.*

证明. 否则将违反公理 2.1的神器的输入设为 T_h, 输出功作为 Carnot 热机的输入, 逆向运行 Carnot 热机则热量从低温处传向高温处, 违反推论 2.2. □

例 2.2 (逆向运行的热机)**.** *冰箱的效率定义为 $\eta = Q_l/W = T_l/(T_h - T_l)$, 逆向运行 Carnot 热机可以达到在低温处吸收热量的效果.*

2.1.2 Clausius 定理

定理 2.2 (Clausius 定理)**.** *对于任一闭循环, 下列不等式成立且等号当且仅当循环可逆时成立:*

$$\oint \frac{đQ}{T} \leq 0.$$

证明. 假设循环是如此复杂, 有 i 个节点, 每个节点处热机都从热源 T_i 获得热量 $đQ_i$, 最终输出功为

$$đW = \sum đQ_i.$$

需要注意的是, $đQ_i$ 可能是正的, 也可能是负的——如果所有 $đQ_i$ 都是正的, 那么热机将热量完全转化为功, 这是不可能的. 因此, 在某些节点, 热机反而把热量塞给了热源.

现在引入一个额外的热源 T 和足够多的卡诺热机, 每个卡诺热机分别连接着 T 和 T_i, 它们这样工作: 如果原来的热机从 T_i 处吸收热量, 则卡诺热机从 T 处吸收同样的热量补偿它, 并且不可避免地向外界做功 $đW_i$. 如果原来的热机向 T_i 处释放热量, 则卡诺热机吸收相同大小的热量并被外界做功后把热量塞回给 T.

这样的话, 对外输出的总功是 $đW + \sum đW_i$, 但这个热机完全就是从 T 处吸收热量再塞回去, 所以输出功必然不会是正功.

$$đW + \sum đW_i = \sum (đQ_i + đW_i) \le 0.$$

对于 Carnot 热机, 成立

$$\frac{đQ_i + đW_i}{T} = \frac{đQ_i}{T_i},$$

立刻得到 Clausius 不等式. □

例 2.3. *可以发现 Carnot 循环符合上述定理 (等号成立).*

例 2.4. *假设高温热源具有热容 C_h, 低温热源具有热容 C_l, 由 $C\mathrm{d}T = \mathrm{d}Q$ 以及*

$$\int_{T_l}^{T_f} \frac{đQ_l}{T_l} = \int_{T_h}^{T_f} \frac{đQ_h}{T_h},$$

得到热平衡温度满足

$$T_f^{C_h+C_l} = T_h^{C_h} T_l^{C_l}.$$

代入 $\Delta W = \delta Q_h - \delta Q_l$ 可得总输出功.

2.1.3 Otto 热机

Otto 热机是内燃机的四冲程循环, 它的步骤为

1. $A \to B$: 气体做绝热收缩, 压强和温度皆上升;

$$p_A V_h^\gamma = p_B V_l^\gamma.$$

2. $B \to C$: 接着气体会等容吸热 Q_l, 压强和温度皆上升;

$$Q_l = C_V \left(T_C - T_B\right)$$

3. $C \to D$: 气体做绝热膨胀, 温度和压强皆下降;

$$p_C V_l^\gamma = p_D V_h^\gamma.$$

4. $D \to A$: 最后气体等容放热 Q_2, 压强和温度皆下降.

$$Q_h = C_V \left(T_D - T_A\right)$$

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{V_h \left(p_D - p_A\right)}{V_l \left(p_C - p_B\right)} = 1 - \frac{V_h p_D}{V_l p_C} = 1 - \left(\frac{V_h}{V_l}\right)^{1-\gamma}.$$

2.2 熵

定义 2.1 (熵)**.** 熵是一个态函数, 满足

$$\boxed{\mathrm{d}S = \frac{\text{đ}Q_{\text{rev}}}{T}.}$$

从而

$$S\left(B\right) - S\left(A\right) = \int_A^B \frac{\text{đ}Q_{\text{rev}}}{T}.$$

推论 2.3. 绝热过程熵变为零.

Q_{rev} 意味着选取一个可逆过程为路径. 如果过程不可逆, 将它和一个可逆过程组合, 由 Clausius 不等式可得

$$\int_A^B \frac{\text{đ}Q}{T} \le \int_A^B \frac{\text{đ}Q_{\text{rev}}}{T} \le 0.$$

从而

$$\mathrm{d}S = \frac{\text{đ}Q_{\text{rev}}}{T} \ge \frac{\text{đ}Q}{T}.$$

对于热孤立系统, 任何过程皆满足 $\text{đ}Q = 0$(虽然内部可能存在热交换), 因此

$$\mathrm{d}S \geq 0.$$

例 2.5. 宇宙作为一个热孤立系统, 内能恒定而熵恒增加. 假设有温度为 T_R 的大热源和温度为 T_S, 热容为 C 的小系统, 达到热平衡时熵变为

$$\Delta S_{\text{universe}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{source}} = C\left[\ln\frac{T_R}{T_S} + \frac{T_R}{T_S} - 1\right] \geq 0.$$

2.2.1 热力学第一定律

对于 $U = \text{đ}Q + \text{đ}W = \text{đ}Q - p\mathrm{d}V$, 如果限制 $\text{đ}Q$ 为可逆热交换 $\text{đ}Q_{\text{rev}}$, 则可以写成

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V.$$

这样可以将 T 和 p 用其它物理量表示出来,

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V, \quad p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S, \quad \frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U.$$

例 2.6. 两个系统的压强分别为 p_1 和 p_2, 温度分别为 T_1 和 T_2, 之间有内能 ΔU 和体积 ΔV 的转移. 熵变可以写为

$$\Delta S = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\Delta U + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2}\right)\Delta V.$$

当系统达到平衡时, 熵达到最大值, 两个系数皆为零, 故 $p_1 = p_2$, $T_1 = T_2$.

例 2.7 (Joule 膨胀)**.** 将 $1\,\mathrm{mol}$ 理想气体容器的阀门打开, 使其体积不可逆地扩散至两倍, 过程绝热故 $\Delta U = 0$, $\Delta T = 0$. 取可逆的等温膨胀,

$$\Delta S = \int_{V_0}^{2V_0} \frac{p\mathrm{d}V}{T} = R\ln 2.$$

注意

$\mathrm{d}S = \text{đ}Q_{\text{rev}}/T$ 的 $\text{đ}Q$ 必须为可逆过程的 Q, Joule 膨胀中 $\text{đ}Q = 0$ 是不可逆的情形.

例 2.8. *Joule* 膨胀中，可逆情况宇宙的 $\Delta S = 0$(系统吸热和环境放热抵消了)，但不可逆情况下宇宙产生 $\Delta S = R\ln 2$ 的熵变.

例 2.9 (混合熵)**.** 两个等温等压的容器装有理想气体，体积分别为 xV 和 $(1-x)V$，混合后熵变为

$$\begin{aligned}\Delta S &= xNk_B\int_{xV}^{V}\frac{\mathrm{d}V_1}{V_1} + (1-x)\,Nk_B\int_{(1-x)V}^{V}\frac{\mathrm{d}V_2}{V_2}\\ &= -Nk_B\left[x\ln x + (1-x)\ln(1-x)\right].\end{aligned}$$

2.2.2 熵的统计基础

由温度的定义和前开结论，

$$\frac{1}{k_BT} = \frac{\mathrm{d}\ln\Omega}{\mathrm{d}E},\quad \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V.$$

可得

$$\boxed{S = k_B\ln\Omega.}$$

例 2.10 (Joule 膨胀)**.** *Joule* 膨胀后由于每个粒子可以选择在容器左侧或右侧，微观态数目多出因子 $\Omega = 2^{N_A}$，熵增

$$\Delta S = k_B\ln 2^{N_A} = R\ln 2.$$

例 2.11 (Maxwell 妖)**.** 假设分子被分在两个腔室，*Maxwell* 妖控制一个阀门并让速度快的分子通向高温侧，可以导致热从低温向高温流动，如果这一过程没有引起其它变化就违反了热力学第二定律. 然而 *Maxwell* 妖需要使用并擦除其获得的关于分子的信息，因此这过程不可逆并导致了熵增.

2.2.3 熵和概率

例 2.12. 如果系统有 5 种可能的组态，熵为 $S = k_B\ln 5$，但如果每种组态还包含 3 种微观态，总的熵为

$$S_{\text{total}} = k_B\ln 15 = k_B\ln 5 + k_B\ln 3 = S + S_{\text{micro}}.$$

现在假设系统有 N 个等概率的微观态, 按照相对应的宏观态分组, 每个组有 n_i 个微观态. 总的熵为

$$S_{total} = S + S_{micro}.$$

其中

$$S_{micro} = \langle S_i \rangle = \sum_i P_i S_i.$$

相应的

$$S = S_{total} - S_{micro} = k_B \left(\ln N - \sum_i P_i \ln n_i \right).$$

推论 2.4 (熵的 Gibbs 表示)**.**

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

例 2.13. 微正则系综有 Ω 个宏观态, 相应的熵为

$$S = -k_B \sum_i \frac{1}{\Omega} \ln \frac{1}{\Omega} = k_B \ln \Omega.$$

例 2.14. 在 $\sum_i P_i = 1$ 且 $\sum_i P_i E_i = U$ 的条件下求使 $S = -k_B \sum_i P_i \ln P_i$ 取最大值的分布. 通过 *Lagrange* 乘数法有

$$\frac{\partial}{\partial P_j} \sum_i \left(-P_i \ln P_i - \lambda P_i - \mu P_i E_i \right) = 0,$$

即 $P \propto e^{-\mu E}$, 这正是 *Boltzmann* 分布.

2.3 信息论

2.3.1 信息和 Shannon 熵

定义 2.2 (信息量)**.** 一个表述的的信息量谓

$$Q = -k \log P.$$

其中 P 谓该表述发生的概率, k 在以 *bit* 为单位时为 1, log 取 $\log_2$. 热力学的情形则 $k = k_B$, log 取 ln.

定义 2.3 (平均信息量, Shannon 熵)**.** *如果有一组表述且相应的信息量和概率分别为 Q_i 和 P_i, 则平均信息量, 即 Shannon 熵定义为*

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

例 2.15. *六面体骰子的特定结果的信息量为 $Q = k \log 6$, 故 Shannon 熵为*

$$S = k \log 6 = 2.58\,\mathrm{bit}.$$

例 2.16. *假设骰子有偏, 有五个面的概率为 1/10 而第六个面的概率为 1/2, 则相应的 Shannon 熵为*

$$S = k \left(5 \times \frac{1}{10} \log 10 + \frac{1}{2} \log 2 \right) = 2.16\,\mathrm{bit}.$$

例 2.17. *成功率为 P 的 Bernoulli 实验的 Shannon 熵为*

$$S = -P \log P - (1-P) \log (1-P).$$

可见当 $P = 0$ 或 $P = 1$(即实验结果唯一时) 实验结果不提供信息.

例 2.18 (Maxwell 妖)**.** *一个 N-bit 的计算物件连接到温度为 T 的热源, 则擦除信息导致熵减 $Nk_B \ln 2$, 即导致每 bit 有 $k_B T \ln 2$ 的热量耗散. 如果 Maxwell 妖石图反转 Joule 膨胀, 则它至少需要储存 N_A 个 bit 的信息, 但是擦除它们会导致热量耗散.*

2.3.2 数据压缩

假设有一段数据, 其中 0 出现的概率为 P 而 1 出现的概率为 $1-P$, 则特定的二进制序列出现的概率为

$$P(x_1, x_2, \cdots, x_n) = P(x_1) P(x_2) \cdots P(x_n) \sim P^{nP} (1-P)^{n(1-P)},$$

这是因为平均而言, 这段数据中有 nP 个 0 和 $n(1-P)$ 个 1. 因此

$$P(x_1, x_2, \cdots, x_n) \sim \frac{1}{2^{nS}}, \quad S = -P \log P - (1-P) \log (1-P).$$

因此大约只需要 nS 个 bit 编码这些典型序列.

定理 2.3 (Shannon 无噪声信道编码定理)**.** *如果算法将长度为 n 的典型序列压缩到长度 nR, 则 $R > S$ 时可以存在可靠的压缩方案, $R < S$ 时不存在.*

2.3.3 量子信息

定义 2.4 (密度矩阵)**.** 如果量子系统处在态 $|\psi_i\rangle$ 的概率为 P_i, 则相应的密度矩阵为

$$\boldsymbol{\rho} = \sum_i P_i \left|\psi_i\right\rangle \left\langle\psi_i\right|.$$

定义 2.5 (纯态)**.** 如果 $P_j \neq 0$ 而 $P_{i\neq j} = 0$ 则谓系统处于纯态. 反之谓混态.

定义 2.6 (算符的期望值)**.** 算符的期望值可表示为

$$\left\langle \hat{A} \right\rangle = \operatorname{tr}\left(\hat{A}\boldsymbol{\rho}\right).$$

定义 2.7 (von Neumann 熵)**.** 量子系统的 *von Neumann* 熵定义为

$$S\left(\boldsymbol{\rho}\right) = -\operatorname{tr}\left(\boldsymbol{\rho}\log\boldsymbol{\rho}\right).$$

例 2.19. 密度矩阵不一定是对角的——对于 *Stein-Gerlach* 实验, 如果选取自旋 z 分量朝上和朝下为基, 则观测自旋的 x 分量或者 y 分量的密度矩阵不是对角阵.

2.3.4 概率论

下面的两条结论是显然成立的:

$$P\left(A \cap B\right) = P\left(A \mid B\right) P\left(B\right),$$
$$P\left(A \cap B\right) = P\left(B \mid A\right) P\left(A\right).$$

立刻可以推出

定理 2.4 (Bayes 定理)**.**

$$\boxed{P\left(A \mid B\right) = \frac{P\left(B \mid A\right) P\left(A\right)}{P\left(B\right)}.}$$

例 2.20. 如果运动员中有 1% 嗑药, 药物检测有 95% 的概率正确, 则药物检测阳性的条件下, 运动员嗑药的概率为

$$P\left(D \mid A\right) = \frac{P\left(A \mid D\right) P\left(D\right)}{P\left(A\right)} = \frac{0.95 \times 0.01}{0.95 \times 0.01 + 0.05 \times 0.99} = 0.16.$$

例 2.21 (可分辨性)**.** 如果一对夫妇有两个小孩, 其中一个为男孩, 则另一个为女孩的概率为 2/3. 但如果较高的为男孩, 则另一个为女孩的概率为 1/2.