

关于熵函数的探讨

关荣敏*

(电子科技大学应用化学系 成都 610054)

【摘要】 提出了一种从熵函数的引入、定义、揭示其物理意义, 推导其计算公式以及熵判据的方法。该方法具有普遍性, 且环环相扣, 连通一贯, 有助于加强对熵函数及熵判据的理解, 有助于了解玻尔兹曼熵公式和克劳修斯熵公式的内在联系。

关键词 熵函数; 热力学概率; 玻尔兹曼熵公式; 克劳修斯熵公式

中图分类号 O64

熵函数是热力学中具有特殊意义的一个重要函数。热力学中关于熵函数及熵公式的引入, 通常采用的方法是从卡诺循环及卡诺定理入手, 提出熵函数, 导出克劳修斯熵公式 $dS = \frac{\delta Q_R}{T}$, 并以此做为熵的定义式。然后再提出玻尔兹曼熵公式 $S = k \ln \Omega$ 说明熵的微观意义^[1, 2]。这种方法除较为抽象、冗长外, 最大的不足是引出熵及定义熵时, 无法体现熵的物理意义。另外, 对于两个熵公式的内在联系也缺乏显露。也有采用直接从热力学第二定律的统计意义入手, 引入玻尔兹曼熵公式, 再利用理想气体的等温膨胀这一特殊过程, 引出克劳修斯熵公式^[3]。该方法的缺点是缺乏普遍性。

本文用下述方法引出熵、定义熵, 并对两个熵公式的关系进行有关推导, 不但有利于加深对熵的物理意义的理解, 而且突现了两个熵公式的内在有机联系, 推导方法也具有普遍性。

热力学第二定律的本质是: 一切自发变化的方向都是体系由较有序状态向较无序状态进行的。

衡量体系有序(或无序)程度的是其微观状态数目的大小。热力学中用热力学概率(Ω)来表示体系某种宏观状态所对应的所有微观状态数之和, 可见 Ω 是与体系微观属性有关的函数。由于体系宏观状态是各种微观状态的平均, 因此当体系微观上 Ω 发生变化时, 宏观上必定有一个与 Ω 相对应的状态函数也发生变化, 将此函数记为 S , 称为熵, 熵是体系的状态函数。由于一个隔离体系当内能(U)、体积(V)、粒子数(N)都确定时, 其宏观状态也确定了, 此时 Ω 和 S 都有确定的值, 所以将 S 表示为 $S = f(U, V, N)$, 由此可知熵的物理意义就是体系某种状态的热力学概率的一种量度。 S 与 Ω 二者之间存在着一定的函数关系, 记为 $S = f(\Omega)$ 。当隔离体系宏观上发生了自发变化时, 其微观状态数一定增大, 而 Ω 的增大必定导致 S 的增大。由于 S 可以视为体系具有容量性质的状态函数, 具有加和性^[4], 而 Ω 是热力学概率, 根据概率定理, 整体事件的概率等于各个互不相关的子事件概率的乘积, 因此 S 与 Ω 之间应有对数的关系, 即 $S = k \ln \Omega$ 。这就是有名的玻尔兹曼熵公式, k 为玻尔兹曼常数。

本文认为, 真正能揭示出熵本质的玻尔兹曼熵公式才应是熵的定义式, 而克劳修斯熵公式不过是熵的计算式。其实, 有了玻尔兹曼熵公式, 完全可以推导出克劳修斯熵公式, 其方法如下:

方法 1 设所讨论的隔离系统的粒子数为 N (N 很大), 体积为 V , 总能量为 U , 粒子所占据的

* 1997 年 10 月 20 日收稿, 1997 年 11 月 10 日修改定稿

* 女 50 岁 大学 讲师

能级分别为 $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_i$, 各能级的微观状态数为 g_1, g_2, \dots, g_i , 某一时刻各能级上分布的粒子数分别为 n_1, n_2, \dots, n_i , 于是有

$$N = \sum_i n_i \quad U = \sum_i n_i \epsilon_i$$

由玻尔兹曼熵公式 $S = k \ln \Omega$, 因为系统的 N, V, U 固定, 能级分布数 n_i 改变, 将引起热力学概率改变, 从而引起的熵变为

$$dS = d[k \ln \Omega(n_i)] = k \sum_i \left[\frac{\partial \ln \Omega(n_i)}{\partial n_i} \right] dn_i \quad \delta \quad (1)$$

若系统处于统计平衡时, 有

$$\frac{\partial \ln \Omega(n_i)}{\partial n_i} - \alpha - \beta \epsilon_i = 0 \quad (2)$$

式中 α, β 是待定的拉格朗日因子。将式(2)代入式(1), 可得

$$dS = k \sum_i (\alpha + \beta \epsilon_i) dn_i = \alpha k \sum_i dn_i + \beta k \sum_i \epsilon_i dn_i \quad (3)$$

由于 N 为常数及 $N = \sum_i n_i$, 可得 $\sum_i dn_i = 0$, 所以式(3)为

$$dS = \beta k \sum_i \epsilon_i dn_i \quad (4)$$

每个分子的平均能量 $\bar{\epsilon}$ 为

$$\bar{\epsilon} = \frac{\sum_i n_i \epsilon_i}{N} \quad (5)$$

将麦克斯韦-玻尔兹曼分布定律

$$\frac{n_i}{N} = \frac{g_i \exp(-\beta \epsilon_i)}{\sum_i g_i \exp(-\beta \epsilon_i)}$$

代入式(5)得

$$\bar{\epsilon} = \frac{\sum_i g_i \epsilon_i \exp(-\beta \epsilon_i)}{\sum_i g_i \exp(-\beta \epsilon_i)} \quad (6)$$

如果能量纯粹是动能, 它可以用动量表示, 对于动量的 x 分量 $P_{x,i}$, 其动能可写成

$$\epsilon_{x,i} = \frac{1}{2m} P_{x,i}^2 \quad (7)$$

所以

$$\bar{\epsilon}_x = \frac{\sum_i g_i (P_{x,i}^2 / 2m) \exp(-\beta P_{x,i}^2 / 2m)}{\sum_i g_i \exp(-\beta P_{x,i}^2 / 2m)} \quad (8)$$

用积分代替求和, 并引入 $\beta / 2m = a$, 且考虑 g_i 与 $P_{x,i}$ 无关, 则有

$$\begin{aligned} \bar{\epsilon}_x &= \frac{\frac{1}{2m} \int_{-\infty}^{+\infty} P_x^2 \exp(-\beta P_x^2 / 2m) dP_x}{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\beta P_x^2 / 2m) dP_x} = \frac{\frac{1}{2m} \int_{-\infty}^{+\infty} P_x^2 \exp(-a P_x^2) dP_x}{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-a P_x^2) dP_x} = \\ &= \frac{1}{2m} \frac{\frac{1}{2} (\pi / a^3)^{\frac{1}{2}}}{(\pi / a)^{\frac{1}{2}}} = \frac{1}{4ma} = \frac{1}{2\beta} \end{aligned} \quad (9)$$

因为每个自由度的能量等于 $\frac{1}{2}kT$, 所以得 $\beta = \frac{1}{kT}$. 将此结果代入式(4), 得

$$dS = \frac{\sum_i \epsilon_i dn_i}{T} \quad (10)$$

由于热的微观本质是: 当能级不变时, 分布在各能级上的粒子数发生变化而引起的内能变化值, 所以 $\delta Q = \sum_i \epsilon_i dn_i$ [11]. 又考虑到文中讨论的体系处于统计平衡态, 此时体系所进行的一切过程均为可逆过程, 所以该式应准确地写为 $\delta Q_R = \sum_i \epsilon_i dn_i$, 式中 R 表示可逆过程. 将此代入式(10), 得到

$$dS = \frac{\delta Q_R}{T} \quad (11)$$

式(11)即克劳修斯熵公式。

方法 2 为简化起见, 讨论独立定位粒子系统, 独立非定位粒子系统可类似处理。

设所讨论的隔离系统由 N 个 (N 很大) 性质相同, 但可区别的粒子组成, 粒子的能级分别为 $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_i$, 各能级又有 g_1, g_2, \dots, g_i 个微观态, 系统的总能量为 U , 某一时刻分布在各个能级的粒子数分别为 n_1, n_2, \dots, n_i , 于是有

$$N = \sum_i n_i \quad U = \sum_i n_i \epsilon_i$$

由于从 N 个粒子中取出 n_i 个粒子分配在具有 g_i 个微态的 ϵ_i 能级上的方式有 $C_{Ng_i}^{n_i}$ 种, 由排列组合可知, 在给定的宏观状态下, 粒子所有可能的分配微观态数目为

$$\Omega(U, V, N) = \sum_i N! \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} \quad (12)$$

求和的限制条件为

$$\sum_i n_i = N \quad \sum_i n_i \epsilon_i = U$$

因此玻尔兹曼熵公式 $S = k \ln \Omega$ 可写成

$$S = k \ln \Omega = k \left[\ln N! + \sum_i n_i \ln g_i - \sum_i \ln n_i! \right] \quad (13)$$

引入斯特林公式 $\ln N! \approx N \ln N - N$, 以及 $\sum_i n_i = N$ 式(13)变为

$$S \approx k \left[N \ln N - \sum_i n_i \ln \left(\frac{n_i}{g_i} \right) \right] \quad (14)$$

将式(14)两边微分, 并引入 $dN = \sum_i dn_i = 0$, 有

$$dS = -k \sum_i \ln \left(\frac{n_i}{g_i} \right) dn_i \quad (15)$$

由玻尔兹曼分布定律可知

$$\frac{n_i}{g_i} = \frac{N \exp(-\epsilon_i/kT)}{\sum_i g_i \exp(-\epsilon_i/kT)} \quad (16)$$

将式(16)两边取对数, 得到

$$\ln \left(\frac{n_i}{g_i} \right) = \ln N - \frac{\epsilon_i}{kT} - \ln \left[\sum_i g_i \exp(-\epsilon_i/kT) \right] \quad (17)$$

将式(17)代入式(15), 并引入 $\sum_i dn_i = 0$ 及 $\sum_i g_i \exp(-\epsilon_i/kT)$ 为粒子的配分函数, 在给定宏观状态下为常数, 可得

$$dS = \frac{\sum_i \epsilon_i dn_i}{T} \quad (18)$$

由方法1知, $\sum_i \epsilon_i dn_i = \mathcal{Q}_R$, 所以得

$$dS = \frac{\mathcal{Q}_R}{T} \quad (19)$$

式(19)即克劳修斯熵公式。

既然一切自发的不可逆过程总是向着使体系热力学概率增大的方向进行, 而熵又是体系的热力学概率的一种量度, 由此可以得到自发的不可逆过程有

$$dS_{IR} > dS_R = \frac{\mathcal{Q}_R}{T} \quad (20)$$

式中 IR 代表不可逆过程, R 代表可逆过程, 将式(19)和式(20)合并, 并写成一般形式, 有

$$dS \geq \frac{\mathcal{Q}}{T} \quad (21)$$

式(21)即热力学第二定律的数学表达式, 也称熵判据。

参 考 文 献

- 1 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬. 物理化学, 第四版. 北京: 高等教育出版社, 1990
- 2 Fried Vojtech, Hameka Hendrik F, Blukis Uldis. Physical chemistry. New York: Macmillan Publishing Co, 1977
- 3 廖耀发. 大学物理教程. 武汉: 武汉测绘科技大学出版社, 1992
- 4 唐教庆, 赵成大, 梁余春. 统计热力学导论. 吉林: 吉林人民出版社, 1983

Probing of Entropic Function

Guan Rongmin

(Dept. of Applied Chemistry, UEST of China Chengdu 610054)

Abstract In this paper, a method for raise of entropic function and its defining equation are proposed. The method exposes the physical meaning of entropic function and draws its computational equation and entropic criterion. The method is universal which is good for strengthened understand of entropic function and entropic criterion. The method is also helpful for understanding of the relationship among Boltzmann's entropic equation and Clausius's entropic equation.

Key words entropic function; thermodynamic probability; Boltzmann's entropic equation; Clausius's entropic equation

编辑 徐培红