

熵、量子与介观量子现象

凌瑞良 冯金福 著



科学出版社
www.sciencep.com

内 容 简 介

本书内容主要包括统计物理学中的熵理论、近代物理学中的量子理论、铁电体物理学中薄膜表面效应的横场 Ising 模型理论、介观物理学中的量子电路和量子输运理论。全书在物理概念的阐述,理论的理解、研究和应用上浑然一体,是一本多领域交融的学术专著。

本书适合高等院校物理类高年级学生、研究生以及相关专业研究人员使用,对从事量子力学、统计物理学教学的教师,也具有一定的参考价值。

图书在版编目(CIP)数据

熵、量子与介观量子现象/凌瑞良,冯金福著. —北京:科学出版社,2007
ISBN 978-7-03-020587-2

I. 熵… II. ① 凌… ② 冯… III. ① 熵-研究 ② 量子力学-研究

IV. O414.1 O413.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 182217 号

责任编辑:胡 凯 刘凤娟/责任校对:宋玲玲

责任印制:赵德静/封面设计:王 浩

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2008 年 1 月第 一 版 开本: B5 (720×1000)

2008 年 1 月第一次印刷 印张: 12 1/2

印数: 1—2 000 字数: 238 000

定价: 42.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈科印〉)

前 言

去年七月五日笔者从校行政管理部门回到阔别多年的物理系讲台,重新开始自己的教学、科研生活.通过一年的酝酿努力,笔者与冯金福博士合写了一本专著,取名为《熵、量子与介观量子现象》,现由科学出版社出版,很是欣慰.

书稿写成后,关于书稿的名称亦经过一番琢磨与推敲,最后定名为《熵、量子与介观量子现象》.正如苏州大学凌寅生教授说:“该书是凌瑞良、冯金福教授结合多年教学与科研经验所写的一部涉及统计物理、量子物理与介观物理的专著.其中非平衡态中的熵、阻尼谐振子、铁电体、介观电路、量子点的电输运等,作者都曾做过研究,专著中包括了他们的研究成果.因为这是多领域交界范围内的一部专著,所以至少对量子力学课程的教学有参考价值.”

纵观全书,读者不难发现,本书确是一本融理论、方法与应用为一体的学术专著.它涉及平衡与非平衡态中的熵、各种阻尼谐振子的量子力学处理、非统计量子力学中的双波函数理论、线性介观电路、铁电薄膜的表面效应以及量子点和 DNA 的量子输运特性.这些内容目前仍然都是物理学中较前沿较活跃的部分.

书中第一部分属热力学统计物理范畴.早在 20 世纪 80 年代中期至 90 年代末,笔者在清华大学李如生教授的帮助下,认真研读了他的《非平衡态热力学和耗散结构》,对热力学第二定律、平衡态中的熵、线性非平衡态中的熵流与熵产生、熵概念泛化中的最大信息熵作了系统研究,并取得相应成果.这些成果已集中反映在本书的第一部分.

书中第二部分属量子力学范畴,是线性谐振子量子力学处理的拓展和延伸.主要采用正则变换技巧和费恩曼的路径积分方法、Lewis 量子不变量方法,研究了各种阻尼谐振子的量子运动规律.考虑到这部分内容本身是纯理论性的,故写作时力求理论推导严密但不冗长,结论正确、方法可取.至于非统计量子力学的双波函数理论,在 20 世纪末,国内外物理刊物有多篇论文发表,笔者也曾拜读北京大学黄湘友教授所赠的《量子力学新探》一书并做过一段时间的研究.本书中也涉及了该方面的内容.

书中第三部分是介观电路,是在阻尼谐振子量子力学处理研究成果基础上的一种自然推广.笔者采用机电模拟方法,研究了几种常见的介观电路,给出了介观电路的量子力学规律.

书中第四部分属铁电体物理学范畴.笔者应用横场 Ising 模型,通过数值计算研究了铁电薄膜的居里温度及其表面效应.特别说明的是,笔者于 1998 年 2 月至

1999 年 2 月有幸到南京大学物理系师从尹真教授做访问学者, 研究的主要方向就是铁电体物理学. 访问期间, 阅读的文献除一些国际期刊论文外, 主要就是山东大学钟维烈教授的《铁电体物理学》. 该方面的研究成果亦放入本书第四部分. 在此, 笔者特向尹真教授和钟维烈教授表示由衷的敬意和诚挚的谢意.

书中最后一部分涉及量子点和 DNA 的量子输运特性. 该部分主要内容是冯金福博士在南京大学熊诗杰教授悉心指导下完成的, 其中一部分内容已在 Phys. Rev. B、Phys. Rev. E 等期刊上公开发表, 值此机会向熊诗杰教授表示衷心感谢.

成书时, 考虑到系统性, 作为一种理论铺垫, 本书第 2 章中的 2.6 节内容参考了黄湘友教授的《量子力学新探》, 在此, 笔者同样对黄先生表示由衷的谢意. 在第 3 章开头介绍线性谐振子能量本征值及本征函数精确求解的多种方法时, 被参考的文献与作者虽已在参考文献标记中注明, 但在这里, 笔者还得再一次对被参考书和论文的作者表示最诚挚的谢意.

本书初稿完成后, 曾先后敬请苏州大学的凌寅生教授、本校徐桦教授审阅并提出宝贵意见. 值此机会表示感谢.

本书的出版曾得到昆山秀峰中学张国清校长的大力支持, 在此表示衷心感谢. 最后还要感谢的是张竹繁副院长, 因为本书的出版既得到张院长的热情鼓励, 又得到张院长直接关心下的学校资助.

爱因斯坦曾说: “对于一个毕生努力追求一点真理的人来说, 如果他看到有别人真正理解并欣赏自己的工作, 那就是最美的回报了.” 希望本书的出版正如凌寅生教授所说: “至少对高等学校的量子力学等相关课程的教学与研究有所帮助.” 由于作者水平有限, 书中缺点和错误在所难免, 恳请广大读者批评指正.

凌瑞良

2007 年 10 月 1 日

于尚湖烟雨风景带高知楼

目 录

前言

第 1 章 平衡态与非平衡态中的熵	1
1.1 不可逆过程和热力学第二定律	1
1.2 熵和混乱度	5
1.3 基本热力学关系	7
1.4 熵平衡方程	8
1.5 熵流和熵产生	10
1.6 最小熵产生定理	12
1.7 最小熵产生定理所依赖的条件及其适用性	14
1.8 稳定电流场基本方程推导的最小熵产生方法	18
1.9 Boltzmann 统计分布律推导的新方法	21
附录 变分概念和 Euler 方程	25
参考文献	27
第 2 章 非统计量子力学	29
2.1 普通量子力学的基本原理	29
2.2 量子力学表象理论	30
2.3 无限深方势阱求解中存在的几个问题	37
2.4 深势阱中微观粒子能量本征值的经典推导	40
2.5 纯态与混合态	42
2.6 非统计量子力学的基本假设	45
2.7 均匀外电场中带电谐振子运动的双波函数描述	48
2.8 均匀外电场中带电谐振子双波函数描述的经典极限研究	55
附录 I	58
附录 II	59
参考文献	60
第 3 章 阻尼谐振子的量子力学处理	62
3.1 线性谐振子的能量本征值及本征函数	62
3.2 阻尼谐振子的严格波函数	73
3.3 无外界驱动力阻尼谐振子的量子力学处理	78
3.4 含时阻尼谐振子的传播子与严格波函数	82
3.5 用不变量的方法求含时谐振子的波函数	88

3.6 含时阻尼谐振子的量子不变量处理·····	92
附录·····	99
参考文献·····	102
第 4 章 介观电路的量子化处理 ·····	104
4.1 有源介观 LC 回路量子化后的波函数·····	104
4.2 耗散介观电路的量子波函数·····	108
4.3 有源含时 RLC 介观电路的量子化波函数·····	117
4.4 RLC 介观电路的量子力学处理·····	122
4.5 $R(t)$ LC 介观电路的量子力学处理·····	128
参考文献·····	133
第 5 章 超薄铁电膜的尺寸效应 ·····	135
5.1 超薄铁电膜的居里温度及其表面效应 (一)·····	135
5.2 超薄铁电膜的居里温度及其表面效应 (二)·····	138
参考文献·····	143
第 6 章 介观系统的量子输运性质 ·····	145
6.1 介观量子系统的量子输运基本概念和方法·····	145
6.2 电子通过量子线和边耦合量子点的反共振隧穿·····	151
6.3 正常金属 - 超导颗粒 - 超导的直流输运性质·····	159
6.4 正常金属 - 量子点 - 超导薄膜系统的介观输运性质·····	166
6.5 铁磁 - 量子点 - 超导系统的共振隧穿和 Andreev 反射·····	176
6.6 DNA 分子中电子输运的大带隙半导体行为·····	184
参考文献·····	192

第1章 平衡态与非平衡态中的熵

1.1 不可逆过程和热力学第二定律

热力学所描述的复杂体系和力学所描述的简单物体的一个重要差别是它们的时间发展行为. 简单物体的力学运动是时间可逆的, 例如对于 Newton 方程

$$\mathbf{F} = m \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} \quad (1.1)$$

式中 m 为物体的质量, $\mathbf{F}$ 为它所受到的力, $\mathbf{r}$ 代表空间位置, t 为时间. 假如我们改变一下方程 (1.1) 中时间 t 的符号, $t \rightarrow -t$, 方程的形式仍保持不变, 这表明力学定律对时间反演是对称的, 也就是说运动和将来是等价的, 运动是可逆的.

然而经验告诉我们, 对于热力学处理的复杂体系来说, 过去和将来是不等价的, 宏观运动是不可逆的. 如果注意一下从经验中总结出来的宏观定律即唯象定律, 例如关于热传导的 Fourier 定律和关于扩散的 Fick 定律, 可以发现它们与 Newton 定律的情况完全不同, 这两个唯象定律的数学表达式可分别写作

$$\frac{dT}{dt} = \lambda \nabla^2 T \quad (1.2)$$

$$\frac{dC}{dt} = D \nabla^2 C \quad (1.3)$$

式中 T 和 C 分别代表温度和浓度, ∇^2 为 Laplace 算符, λ 和 D 分别为热传导系数和 Fick 扩散系数, 它们都是正的常数. 如果像对待 Newton 方程 (1.1) 那样改变方程 (1.2) 和方程 (1.3) 中时间 t 的符号, $t \rightarrow -t$, 可得到

$$\frac{dT}{dt} = -\lambda \nabla^2 T \quad (1.4)$$

$$\frac{dC}{dt} = -D \nabla^2 C \quad (1.5)$$

如果 (1.4) 式和 (1.5) 式这样的方程成立, 将意味着单靠热传导过程或扩散过程可以从初始温度和浓度均匀分布的状态自发产生某种不均匀分布的状态, 这是我们从来没有观察到过的. 注意, 我们在这里用了“单靠”和“自发”两个词, 这是非常重要的, 因为利用其他过程例如机械过程或化学过程, 一个不均匀分布的状态是可以从均匀分布状态产生出来的.

实际发生的宏观过程总是不可逆的。我们还可以举出化学反应的例子。设在一个恒温的封闭体系中进行着一个由 A 变成 B 的化学反应, 不管初始条件如何不同 (但假定 A 和 B 的初始比值高于下面所说的平衡态所对应的值), 人们通常看到的总是反应物 A 逐渐地减少, 产物 B 逐渐地增多, 最后到达一个 A 和 B 的值有确定比例的宏观不变态, 即化学平衡态。相反的过程是不会自动发生的, 除非改变温度或施加适当的外力。因此我们说化学反应是不可逆的。事实上每当人们说起化学反应, 总是指体系是非平衡的条件下发生着宏观量级的组分变化, 这样的变化总是不可逆的。从概念上讲这是化学和物理学有着本质差别的地方。在经典物理中人们至少可以想象在平衡条件下的可逆过程, 例如一个无摩擦的摆, 但在化学中, 一旦体系达到化学平衡, 便不再有宏观的化学变化, 也就没有所谓的化学。

在热传导和扩散的例子中, 我们所说的不可逆性主要是就分布状态而言, 在化学的例子中主要是就物质的形态而言。不可逆性中还有一个重要的内容是就能量的“质量”而言。考虑摩擦生热的情况, 伴随着这一过程的是摩擦的机械运动转变成了分子的热运动, 机械能全部转变成了热能。经验告诉我们, 相反的过程是不会自动发生的。一般来说, 机械能是一种利用效率较高的能量, 而热能是一种利用效率较低的能量, 用通俗的话来说, 机械能比热能更“有用”, 机械能的“质量”比热能的“质量”好。经验表明, 伴随着不可逆过程总是发生着由一种利用效率较高的能量 (例如机械能、电能和化学能) 转变成利用效率较低的能量, 这在物理中叫做能量的耗散。

热力学第一定律对描述不可逆性特别是能量的耗散行为是无能为力的。于是从大量的经验事实中人们又总结出了热力学第二定律。热力学第二定律有许多不同的表达方式, 最常见的有 Kelvin 和 Clausius 两种表述方式:

(1) Kelvin 表述: 不可能从单一热源中取热使之完全变为有用的功而不产生任何其他影响。

(2) Clausius 表述: 不可能把热从低温物体传到高温物体而不产生其他影响。

热力学第二定律的 Kelvin 表述实质上反映了功转变为热的不可逆性, 也就是反映了能量的耗散特性。而 Clausius 表述反映了热传导过程的不可逆性。由于一般说来高温物体所具有的热能的利用效率较高, 低温物体所具有的热能的利用效率较低, 因此 Clausius 表述同样反映了能量的耗散特征。正是能量的这种耗散特性吸引了 19 世纪的热力学家们的注意, 使他们感到需要确立一个比较自发过程的不可逆性的标准。经过长期的努力, 终于找到了一个可定义自发过程单方向性的定量办法, 这就是“证明”(严格地说是假设) 了体系存在一个状态函数, 叫熵, 用 S 表示, 它具有下列性质:

(1) 熵是一个广延量。体系的总熵等于体系中各部分的熵的总和。

(2) 体系熵的变化可以形式地分成两部分: 一部分是由体系和外界环境间的相互作用引起的, 即由物质和能量的流出或流进的过程引起的, 可以把这一部分熵的

变化叫做熵流项, 用 $d_e S$ 表示; 另一部分是由体系内部的不可逆过程产生的, 可以把这一部分熵的变化叫做熵产生项, 用 $d_i S$ 表示, 于是有

$$dS = d_i S + d_e S \quad (1.6)$$

虽然 $d_e S$ 一般来说没有确定的符号, $d_i S$ 却永不会是负的, 即

$$d_i S \geq 0 \quad (1.7)$$

当体系内经历可逆变化时为零, 而当体系内经历不可逆变化时为正, 即

$$d_i S = 0 \text{ (可逆过程)} \quad (1.8)$$

$$d_i S > 0 \text{ (不可逆过程)} \quad (1.9)$$

对于一个孤立体系, 体系和环境间没有任何物质和能量交换过程, 同样也就没有熵的交换, 因而

$$d_e S = 0 \quad (1.10)$$

$$dS = d_i S \geq 0 \quad (1.11)$$

(1.11) 式正是热力学第二定律通常采用的数学表达式, 并由此而获得熵增加原理这样的名字. 应该特别注意 (1.11) 式只适用于孤立体系. 对于封闭体系和开放体系, 虽然 (1.7) 式仍然成立, 但因为 $d_e S$ 没有确定的符号, dS 也就没有确定的符号. 因此热力学第二定律最一般的数学表达式应该是 (1.7) 式而不是 (1.11) 式.

应该强调指出, (1.7) 式适用于宏观体系中的任何一个部分, 因此如果把体系分成 I 和 II 两个部分, 应该有

$$d_i S^I \geq 0 \quad d_i S^{II} \geq 0 \quad (1.12)$$

其中 $d_i S^I$ 和 $d_i S^{II}$ 分别代表这两个部分中的熵产生项. 而

$$d_i S^I \geq 0, \quad d_i S^{II} \leq 0, \quad d_i (S^I + S^{II}) \geq 0 \quad (1.13)$$

这样一种情况是不可能的, 也就是说体系的一部分中熵的“消灭”为另一部分中足够的熵的产生所补偿的情况在热力学上是不可能的. 相反, 如果在体系中的同一区域内同时发生着两种不可逆过程, 比如说两类化学反应过程, 如果用 $d_i S^{(1)}$ 代表第一种过程引起的熵产生项, 用 $d_i S^{(2)}$ 代表第二种过程引起的熵产生项, 则

$$d_i S^{(1)} \geq 0, \quad d_i S^{(2)} \leq 0, \quad d_i S = d_i S^{(1)} + d_i S^{(2)} \geq 0 \quad (1.14)$$

这样一种情况是可能的^[1], 这便是不可逆过程之间的耦合. 这种耦合在许多实际过程中起着非常重要的作用. 为了弄清这种耦合作用, 需要对体系内部所有的不可逆过程作细致的分析.

在经典热力学中, 对于封闭体系, 熵流项 $d_e S$ 可以用体系接收或放出的热量来定量地计算, 这种计算是以可逆过程为基础的,

$$d_e S = \frac{\delta Q_r}{T} \quad (1.15)$$

其中 Q_r 代表在可逆条件下体系吸收的热量. 对于不可逆过程的情况, 经典热力学仅仅指出了存在着如下一个不等式

$$\frac{d_i S}{dt} \geq 0 \quad (1.16)$$

这里 $\frac{d_i S}{dt}$ 代表由不可逆过程导致的体系的熵随时间的变化率.

即使如此, 经典热力学引起了一个概念上的飞跃. 在一个孤立体系中, 自发过程 (必是不可逆过程) 总是导致体系中熵的增加. 在某种意义上熵增加的过程和自发过程成了同义词. 孤立体系中自发过程的最终结果是使体系发展到一个宏观静止的平衡态, 对应于这个平衡态, 体系的熵达到极大值. 于是体系的熵趋于极大值和体系趋于平衡态又成了同义语. 因此熵成了“发展”的指标, 熵增加原理引入了“时间的箭头”. 这是在物理学和化学中第一次引入了真正能和发展的概念匹配的时间的概念^[2]. 在熵增加原理确立之前, 在物理中时间只和运动相关, 并不和发展相关. 时间和空间位置一样只是描述运动的坐标系中的一根轴, 这就是为什么人们常把时间和空间位置合起来组成所谓的四维空间.

熵概念和热力学第二定律的确立不仅给物理学和化学引入了时间的箭头, 而且突出了平衡态和非平衡态的本质差别. 对于孤立体系, 自发过程是熵增加的过程, 而平衡态是熵取最大值的态, 因此平衡态成了所有非平衡态的吸引中心. 不管初始状态如何不同, 体系最终总要达到相同的平衡态. 这反映了孤立体系“忘却”它的初始条件的一种行为, 这和经典力学中那种用轨道来描述运动的概念是格格不入的. 在经典力学中, 一个由 α 个质点组成的体系的状态可以用这个 α 个质点的位置 $(q_1, q_2, \dots, q_\alpha)$ 和动量 $(p_1, p_2, \dots, p_\alpha)$ 来描述, 如果用这 α 个位置变量和 α 个动量变量作为坐标轴可张成所谓的相空间. 按照经典力学的观点, 在相空间中由不同的初始条件所对应的点出发的不同轨道是绝不会相交的, 因此一旦体系的初始条件规定以后便规定了它以后的一切. 换句话说体系是绝不“忘却”它的初始条件的. 另外由于经典力学方程对时间是可逆的, 同一轨道上每一个点所对应的状态对运动是等价的. 但在热力学中各种状态是不等价的, 例如发展到平衡态的过程和发展到其他

态的过程是不等价的. 平衡态处于一种很特殊的地位, 自然界似乎特别喜欢平衡态. 一个孤立体系总是优先地选择平衡态, 并且一旦到达平衡态后便不愿离开这个态.

1.2 熵和混乱度

在热力学中熵的概念起着十分重要的作用, 但总给人一种神秘的不太直观的感觉, 自从 1865 年 Clausius 提出这个概念以后不少人给予了直观的解释, 但对初学者来说仍不免感到有些费解, 并且某些直观解释还常引起概念上的混乱. 为此在这一节进一步讨论熵概念及热力学第二定律的本质, 着重沟通熵概念和混乱度之间的联系.

熵的概念首先是为描述宏观过程的不可逆性而引入的. 不可逆性究竟是怎么回事呢? 试把一滴蓝墨水滴到一杯静水中, 蓝色的墨水“分子”总是自动地向周围扩散, 最后会变成一杯均匀的浅蓝色溶液, 即达到墨水“分子”和水分子的均匀混合. 相反的过程, 即墨水“分子”从初始与水分子均匀混合的溶液中自动聚集起来又凝成一滴浓的墨水的情况却从来没有人看见过, 这就是在上节中提到的扩散过程的不可逆性. 从分子的观点看, 即使墨水“分子”和水分子达到最大限度的均匀混合以后宏观状态不再变化, 但墨水“分子”和水分子仍在不停地运动, 并且单个分子的运动并不受宏观条件的限制. 因此并不能绝对否认有墨水分子聚集起来的可能性, 不过完全聚集起来的可能性非常小. 这是为什么呢? 我们先来做一个概率游戏. 设在一个容器中有 N 个粒子, 容器本身被分成大小相同的两个部分, 这 N 个粒子将在这容器中如何分布呢? 有多少个粒子在容器的这一部分中而多少个粒子在容器的另一部分中呢? 因为各种各样的分布都是可能的, 我们其实只能问某种可能的分布方式 (比如 N_1 个粒子在容器的这一部分, $N_2 = N - N_1$ 个粒子在容器的那一部分) 的概率是多少. 这个问题很容易用组合的办法来计算. 比方说总共有 8 个粒子 ($N = 8$), 这 8 个粒子集中分布在容器的半边的方式只有一种, 而一个粒子在容器的这一部分中其余七个粒子在容器的另一部分中的方式可以有 8 种 (假定粒子是可区分的), 而 8 个粒子在容器的两部分中等分布的方式可有 $8!/4!4! = 70$ 种. 更一般地讲, N 个粒子中有 N_1 个粒子分布在容器的这一部分中而 $N_2 = N - N_1$ 个粒子分布在容器的另一部分中的方式的数目可有

$$P = \frac{N!}{N_1!N_2!} \quad (1.17)$$

这里 P 是 N_1 个粒子分布在容器的一部分而 N_2 个粒子分布在另一部分这么一种宏观状态所对应的可能实现的微观状态的数目, 叫做实现数, 也叫热力学概率 (注意不要同数学中的概率相混). 假定各种微观分布方式出现的数学概率是相等的 (这种假定至少在直观上是有道理的, 因为某个确定的粒子究竟是分布在容器的这一部

分还是那一部分中完全是随机的, 我们无法预先断定这个粒子在这部分中的可能性比在那一部分中的可能性大), 那么某种宏观分布方式的热力学概率越大, 则在所有各种微观分布方式中实现与该种宏观分布方式相对应的各种微观分布方式所占的比例 (数学概率) 也越大. 容易看出, 当 N 一定时, N_1 和 N_2 的差别越小, P 越大, 当 $N_1 = N_2 = \frac{N}{2}$ 时 P 取极大值. 而如果 N 越大, 那么对应于不同分布方式的热力学概率 P 的差别也越大. 当 N 的数目很大时 (例如在宏观体系中 $N \sim 6 \times 10^{23}$), N 个粒子在容器的两部分中等分布的热力学概率将比任何其他分布方式的热力学概率大得多, 以至于这种分布方式在所有可能实现的分布方式中占压倒优势. 换句话说, 等分布的概率 (也就是最大概率) 可大到将近必然性的程度, 简直可以把实际最后观察到的宏观状态看作就是和这种具有最大概率相对应的状态. 因此宏观过程所表现出来的不可逆性实际上相当于体系自一种概率小的状态变到一种概率大的状态的趋势.

在孤立体系中不可逆过程是一种熵增加的过程, 因此在熵的变化和概率的变化之间必定有着某种联系, 把这种联系写作一般的函数关系为

$$S = f(P) \quad (1.18)$$

我们已经在 1.1 节中规定, 熵 S 是一个广延量, 体系的总熵等于体系两部分的熵的和, 即它满足可加性. 而根据概率的运算法则, 体系两部中的特定状态同时出现的概率 (即整个体系中与这两部分的特定状态相对应的总概率) 是这两部分中的特定状态各具有的概率的乘积, 即它满足相乘的法则. 为了使上述两种运算法则满足 (1.18) 式, f 必须为对数函数, 于是可得

$$S = k_B \ln P \quad (1.19)$$

这就是有名的 Boltzmann 定理, 其中比例系数 k_B 称为 Boltzmann 常数.

有了关系式 (1.19), 我们可以对热力学第二定律有一个比较本质的了解: 一切不可逆过程都是使体系自一种概率小的状态变成一种概率大的状态. 这样的提法既说明了热力学第二定律的内容, 也指明了它的限制, 即只有对由大量粒子组成的体系热力学第二定律才适用, 因为只有对这样的体系上面关于概率的讨论才有意义.

为了对熵的概念有个更直观的理解, 现在再回到墨水分子扩散的例子上来. 因为墨水和水的混合程度最大的状态也就是分子的空间排布最混乱的状态, 因此在墨水分子扩散的过程中伴随着分子排列的混乱程度的增加或者说无序度的增加. 这里所说的无序度是指分子的空间位置的排列而言. 这样的概念还可以推广到更一般的意义上 (例如能级分布). 一种宏观状态的概率越大, 说明与这种宏观状态相对应的可能的微观状态的数目越多. 实际的宏观状态和某个特定的微观状态之间相对应

的程度越不确定, 于是给人一种越“混乱”的感觉. 因此我们可以在更一般的意义上说宏观自发过程伴随着混乱程度的增加, 熵可以粗略地看做是体系中混乱程度的一种量度 (这一点最早是由 Boltzmann 指出的). 另外, 因为墨水分子和水分子混合程度最大的状态也就是混合的平衡态. 因此平衡状态、最混乱的状态和概率最大的状态这几个名词在某种意义上是等同的. 在这里之所以加上“在某种意义上”是因为它们并不是在所有意义上和在所有情况下都是等同的 (同样熵并不完全等价于混乱度). 上面的讨论完全是从孤立系出发的. 对于非孤立系, 概率最大的状态和最混乱的状态就可以不等同, 不注意这一点经常是引起概念混乱的原因.

1.3 基本热力学关系

热力学的基本规律本身都是从观测和实验中总结出来的, 但是热力学可以通过各种热力学关系获得比直接实验观测所得到的更多的热力学性质. 为了后面讨论的方便, 在这一节中摘录某些主要的热力学关系.

对于封闭体系, 经典热力学的一个重要关系式是

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \text{ (可逆过程)} \quad (1.20)$$

按照我们前面采用过的表述方式, 上式也可写作

$$d_e S = \frac{\delta Q}{T} \quad (1.21)$$

因此如果体系内部没有不可逆过程, 有

$$dS = d_e S = \frac{\delta Q}{T} \quad (1.22)$$

但在更一般的条件下应有

$$d_i S = dS - \frac{\delta Q}{T} \geq 0 \quad (1.23)$$

这就是经典的 Carnot-Clausius 不等式.

如果体系只做膨胀功, 热力学第一定律有如下形式

$$dE = \delta Q - pdV \quad (1.24)$$

此处 p 为压强, V 为体积. 从式 (1.22) 和式 (1.24) 可得到

$$TdS = dE + pdV \quad (1.25)$$

注意这个关系式只适用于封闭体系. 这个关系式同样可以从 S 是体系的一个状态函数的论述出发推得. 对于封闭体系, 物质的总量不变, 内能 E 和体积 V 可选作独立变量, S 是它们的函数, 即

$$S = S(E, V) \quad (1.26)$$

按照状态函数的定义应有

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E dV \quad (1.27)$$

比较 (1.25) 式和 (1.27) 式有

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E = \frac{p}{T} \quad (1.28)$$

对于开放体系, 体系内的物质的总量不再是一个恒量, 体系中每种物质的量 (比如说第 i 种物质的摩尔数 N_i) 也是独立变量, 即

$$S = S(E, V, \{N_i\}) \quad (1.29)$$

其中 $\{N_i\}$ 代表 $N_1, N_2, \dots, N_i, \dots$. 于是 (1.25) 应推广为

$$TdS = dE + pdV - \sum_i \mu_i dN_i \quad (1.30)$$

其中利用了热力学关系

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, \{N_i\}} &= \frac{1}{T} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E, \{N_i\}} &= \frac{p}{T} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial N_i} \right)_{E, V, \{N_i\}} &= -\frac{\mu_i}{T} \end{aligned} \quad (1.31)$$

其中下标 $\{N_i\}$ 代表 $N_1, N_2, \dots, N_{i-1}, N_{i+1}, \dots$ 皆取定值. μ_i 是第 i 种组分的化学势. 关系式 (1.30) 通常被称为 Gibbs 公式或 Gibbs 关系式, 这是经典热力学中最基本的关系式.

1.4 熵平衡方程

在没有外力场和机械平衡的条件下, 如果局域平衡假设成立^[3], 则按 Gibbs 公式 (1.30) 有

$$\frac{ds}{dt} = \frac{1}{T} \frac{de}{dt} - \frac{1}{T} \sum_i \mu_i \frac{dn_i}{dt} \quad (1.32)$$

其中 s , e 和 n_i 分别为熵密度、内能密度和第 i 种物质的摩尔浓度。

根据能量守恒原理, 在没有外场和黏滞性流动的情况下体积元中内能变化的唯一途径是通过热传导过程, 于是根据任何一个守恒量在连续介质中必须满足一般的连续性方程有

$$\frac{de}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{j}_q \quad (1.33)$$

其中已定义 $\mathbf{j}_q$ 为热流。

$$\frac{dn_i}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{j}_i + \sum_{\rho} v_{i\rho} \omega_{\rho} \quad (1.34)$$

其中已定义 $\mathbf{j}_i$ 是第 i 种组分的扩散流, $v_{i\rho}$ 为第 ρ 个反应的反应物和产物的计量系数, ω_{ρ} 为第 ρ 个反应速度。

将 (1.33) 式和 (1.34) 式代入 (1.32) 式可得到

$$\frac{ds}{dt} = -\frac{1}{T} \nabla \cdot \mathbf{j}_q - \frac{1}{T} \sum_i \left(-\nabla \cdot \mathbf{j}_i + \sum v_{i\rho} \omega_{\rho} \right) \mu_i \quad (1.35)$$

利用场论中的公式。

$$\nabla \cdot (u\mathbf{j}) = u \nabla \cdot \mathbf{j} + \mathbf{j} \cdot \nabla u$$

其中, u 代表某个标量, ∇u 代表该标量的梯度, $\mathbf{j}$ 代表某个矢量。可将式 (1.35) 整理而得到无外场无对流情况下的熵平衡方程:

$$\frac{ds}{dt} = -\nabla \cdot \left[\frac{\mathbf{j}_q - \sum_i \mu_i \mathbf{j}_i}{T} \right] + \mathbf{j}_q \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) - \sum_i \mathbf{j}_i \cdot \nabla \left(\frac{\mu_i}{T} \right) - \sum_{i\rho} \frac{v_{i\rho} \mu_i}{T} \omega_{\rho} \quad (1.36)$$

在有外力场以及体系内部存在黏滞性流动的情况下, 不仅热传导能改变体积元内的内能, 而且外力场以及黏滞性流动也能改变体积元内的内能, 同时黏滞性流动还能改变体积元内的物质质量。因此讨论这种情况下的熵平衡方程将会比上述没有外场和机械平衡条件下的熵平衡方程复杂得多。下面省略推导直接给出有外力场以及体系内部存在黏滞性流动时的熵平衡方程如下^[4]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial s}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial t}(\rho \bar{s}) = -\nabla \cdot (s\mathbf{u}) - \frac{1}{T} \nabla \cdot \mathbf{j}_q + \sum_i \frac{\mu_i}{T} \nabla \cdot \mathbf{j}_i - \frac{1}{T} \Pi : \nabla \mathbf{u} \\ &\quad + \sum_i \frac{M_i}{T} \mathbf{F}_i \cdot \mathbf{j}_i - \sum_{i,\rho} \frac{v_{i\rho} \mu_i}{T} \omega_{\rho} \\ &= -\nabla \cdot \left[(s\mathbf{u}) + \frac{1}{T} \mathbf{j}_q - \sum_i \frac{\mu_i}{T} \mathbf{j}_i \right] + \mathbf{j}_q \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) - \sum_i \mathbf{j}_i \cdot \left[\nabla \left(\frac{\mu_i}{T} \right) - \frac{M_i \mathbf{F}_i}{T} \right] \\ &\quad - \frac{1}{T} \Pi : \nabla \mathbf{u} - \sum_{i,\rho} \frac{v_{i\rho} \mu_i}{T} \omega_{\rho} \end{aligned} \quad (1.37)$$

1.5 熵流和熵产生

显然在没有外力场和黏滯性流动的情况下, (1.37) 式还原为 (1.36) 式, 这是理所当然的, 因此 (1.37) 式是更一般的熵平衡方程.

由于熵并不是一个守恒量, 一个体系的总熵随时间的变化可以形式地写作如下形式:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{d}{dt} \int_V s dV = \int_V \frac{\partial s}{\partial t} dV = - \int_{\Sigma} d\Sigma \mathbf{n} \cdot \mathbf{j}_s + \int_V dV \sigma \quad (1.38)$$

其中 $\mathbf{j}_s$ 代表通过单位面积的熵的交换速率, 简称熵流; σ 代表单位体积中产生熵的速率, 即熵源强度, 简称熵产生. 比较 (1.38) 和 (1.6), 可知

$$\frac{d_i S}{dt} = \int_V \sigma dV = P \quad (1.39)$$

$$\frac{d_e S}{dt} = - \int_{\Sigma} d\Sigma \mathbf{n} \cdot \mathbf{j}_s \quad (1.40)$$

其中 P 也称为熵产生. 严格地说, P 是整个体系中熵的产生速率, 利用 Gauss 定律, 从 (1.38) 可得

$$\int_V \frac{\partial s}{\partial t} dV = \int_V dV (-\nabla \cdot \mathbf{j}_s + \sigma) \quad (1.41)$$

因此

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{j}_s + \sigma \quad (1.42)$$

比较 (1.42) 式和 (1.37) 式可以得出关于熵流和熵产生的明显表达式:

$$\mathbf{j}_s = s\mathbf{u} + \frac{\mathbf{j}_q}{T} - \sum_i \frac{\mu_i}{T} \mathbf{j}_i \quad (1.43)$$

$$\sigma = \mathbf{j}_q \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) + \sum_i \mathbf{j}_i \cdot \left[-\nabla \left(\frac{\mu_i}{T} \right) + \frac{M_i \mathbf{F}_i}{T} \right] - \frac{1}{T} \Pi : \nabla \mathbf{u} + \sum_{\rho} \frac{\wp_{\rho}}{T} w_{\rho} \quad (1.44)$$

其中已定义:

$$\wp_{\rho} = - \sum_i v_{i\rho} \mu_i \quad (1.45)$$

(1.43) 式和 (1.44) 式中的每一项都有明确的物理意义. (1.43) 式右边第一项代表由对流过程引起的熵流, 第二项为由热传导引起的熵流, 而第三项为扩散过程引起的熵流.

现在来专门研究一下 (1.44) 式. 式右边的第一项与热传导有关, 第二项和扩散过程 (包括自然扩散和在外力场作用下的扩散) 有关, 第三项和黏滞性流动有关, 而第四项和化学反应有关. 值得注意的是, (1.44) 式中的每一项本身都是由两个因子的乘积组成. 其中的一个因子和不可逆过程的速率有关, 例如热流 j_q 、扩散流 j_i 、动量流或黏性应力张量 Π/T 和化学反应速率 ω_ρ , 这些速率因子可以广义地称之为不可逆过程的热力学流, 简称“流”; (1.44) 式右边各项中的另一个因子和引起相应的“流”的推动力有关, 例如温度梯度 $\nabla\left(\frac{1}{T}\right)$ 引起热流, 化学势梯度 $-\nabla\left(\frac{\mu_i}{T}\right)$ 以及外力 $\frac{M_i F_i}{T}$ 引起扩散流, 速度梯度 $-\nabla u$ 引起动量流, $\wp_\rho/T$ 可以看做是化学反应的推动力. 这些和推动力有关的因子可以广义地称之为不可逆过程的热力学力, 简称“力”. 如果用 J_k 代表第 k 种不可逆过程的流, 用 X_k 代表第 k 种不可逆过程的力, 则 (1.44) 式可写作如 (1.46) 式一般形式:

$$\sigma = \sum_k J_k X_k \quad (1.46)$$

这就是说, 熵产生可以写作不可逆过程的广义流和相应的广义力的乘积之和的形式. 对于热传导过程、扩散过程、黏滞性流动及化学反应过程的广义热力学流和广义热力学的具体形式如下表所示.

不可逆过程的流 J_k 和力 X_k

不可逆过程	J_k	X_k
扩散	物质流 j_i	$-\nabla\left(\frac{\mu_i}{T}\right) + \frac{M_i F_i}{T}$
热传导	热流 j_q	$\nabla\left(\frac{1}{T}\right)$
黏滞性流动	黏性应力张量 Π/T	$-\nabla u$
化学反应	反应速率 ω_ρ	$\wp_\rho/T$

应该指出, 表中所定义的力和流的形式其实并不是唯一的, 它们的选择具有某种任意性^[5]. 然而一旦一组量 (例如力) 的形式被选定以后, 另一组量 (例如流) 的形式便完全确定了. 其确定的依据是: ① 任何力和相应的流的乘积必须具有熵产生的量纲; ② 对某一确定的体系和一组确定的不可逆过程, 乘积之和必须对力和流的变换保持其不变性, 也就是说如果重新定义一组新的力 X'_k , 它们是一组旧的力 X_k 的线性组合, 那么在选择一组新的流 J'_k 时应该使得熵产生为不变量, 即满足

$$\sum_k J_k X_k = \sum_k J'_k X'_k \quad (1.47)$$

在非平衡态热力学中选择适当的力和流的形式相当于在分析力学中选择适宜