

宏观过程的不可逆性

黄 寿 欣

(应用物理系)

摘 要

本文利用 Γ 空间代表点的运动描绘宏观过程的不可逆性、起伏以及可逆过程与不可逆过程。

一个孤立系由非平衡态自发地过渡到平衡态,根据熵增加原理系统的熵将不断地增加,直到平衡态时系统的熵达到最大值。这时描述系统状态的宏观参量将不再随时间变化。在没有外界影响下,系统一旦达到平衡态就不能自发地回到原来的非平衡态。这个由非平衡态过渡到平衡态的过程是个不可逆过程,这就是宏观过程的不可逆性。但描述系统状态的 Γ 空间代表点却遵从正则运动方程,这一动力学规律允许系统代表点回到与初态极邻近的非平衡态,正如庞加来循环定理(Poincare' recurrence theorem)所述,看起来这与宏观过程的不可逆性相矛盾。为了说明这一问题,我们将讨论定域系的情况。

假设 N 为系统总的粒子数, $N_1, N_2, \dots, N_i, \dots$ 为分配到各能级上的粒子数, $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_i, \dots$ 为相应能级的简并度数。在某一确定的 $\{N_i\}$ 分布下,从 μ 空间 N_i 个代表点中,指定一个粒子代表点,使它在 ω_i 个相格中运动而保持其它粒子代表点不动。如以一个相格(μ 空间中体积为 h^f 的体积元)作为体积的单位,则 Γ 空间系统代表点将在相应的 $2f$ 维体积 ω_i 中运动。 f 为粒子的自由度数。这是由于粒子的运动在 Γ 空间中是用 $2f$ 维分空间来描述。如令 N_1 个指定代表点在 ω_1 个相格运动,同时 N_2 个指定代表点在 ω_2 个相格运动 \dots ,则 Γ 空间代表点将在体积为:

$$\omega_1^{N_1} \cdot \omega_2^{N_2} \cdot \omega_3^{N_3} \dots \omega_i^{N_i} \dots \quad (1)$$

的空间运动。因 N 个粒子代表点按确定的 $\{N_i\}$ 分布共有:

$$\frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_i! \dots} \quad (2)$$

个方法,所以 Γ 空间系统代表点运动范围的总体积为:

$$\frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_i! \dots} \omega_1^{N_1} \omega_2^{N_2} \dots \omega_i^{N_i} \dots \quad (3)$$

这就是热力学几率 W 在 Γ 空间所对应的体积。

对含有大量粒子的系统,在满足

$$\sum_i N_i = N \quad \text{或} \quad \sum_i \Delta N_i = 0 \quad (4-1)$$

本文1984年12月14日收到。

$$\sum_i N_i \varepsilon_i = U \quad \text{或} \quad \sum_i \Delta N_i \varepsilon_i = 0 \quad (4-2)$$

的条件下,平衡态所对应的分布为最可几分布,其热力学几率最大。下面将证明只要少量偏离最可几分布,其热力学几率将急剧地减小,就是说其它分布所包含的微观态数远比最可几分布所包含的微观态数小得多。证明如下:

$$\because W = \frac{N!}{N_1! N_2! \cdots N_i! \cdots} \omega_1^{N_1} \omega_2^{N_2} \cdots \omega_i^{N_i} \cdots$$

$$\ln W = \ln N! - \sum_i \ln N_i! + \sum_i N_i \ln \omega_i$$

利用斯特林公式【注1】: $\ln n! = n \ln n - n$ 则得:

$$\ln W = - \sum_i N_i \ln \frac{N_i}{\omega_i} + \text{const}$$

同理可写出:

$$\begin{aligned} \ln \frac{W + \Delta W}{W} &= \sum_i N_i \ln \frac{N_i}{\omega_i} - \sum_i (N_i + \Delta N_i) \ln \left(\frac{N_i + \Delta N_i}{\omega_i} \right) \\ &= \sum_i N_i \ln \frac{N_i}{\omega_i} - \sum_i (N_i + \Delta N_i) \left[\ln \frac{N_i}{\omega_i} + \ln \left(1 + \frac{\Delta N_i}{N_i} \right) \right] \\ &= - \sum_i \left[N_i \ln \left(1 + \frac{\Delta N_i}{N_i} \right) + \Delta N_i \ln \frac{N_i}{\omega_i} + \Delta N_i \ln \left(1 + \frac{\Delta N_i}{N_i} \right) \right] \\ &= - \sum_i \left\{ N_i \left[\frac{\Delta N_i}{N_i} - \frac{(\Delta N_i)^2}{2 N_i^2} \right] + \Delta N_i \ln \frac{N_i}{\omega_i} + \frac{(\Delta N_i)^2}{N_i} \right\} \\ &= - \sum_i \Delta N_i \ln \frac{N_i}{\omega_i} - \frac{1}{2} \sum_i \frac{(\Delta N_i)^2}{N_i} \end{aligned} \quad (5)$$

上式已利用式(4)的结果 $\sum_i \Delta N_i = 0$

应用拉氏不定乘子 α 与 β 分别乘以式(4)右边二个式子并与式(5)相加,则得:

$$\ln \frac{W + \Delta W}{W} = \sum_i \Delta N_i \left(- \ln \frac{N_i}{\omega_i} - \alpha - \beta \varepsilon_i \right) - \frac{1}{2} \sum_i \frac{(\Delta N_i)^2}{N_i} \quad (6)$$

最可几分布即 $M-B$ 分布其表示式为:

$$\frac{N_i}{\omega_i} = e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i}$$

$$\therefore \ln \frac{N_i}{\omega_i} = -\alpha - \beta \varepsilon_i$$

将上式代入式(6),则有

$$\ln \frac{W + \Delta W}{W} = - \frac{1}{2} \sum_i \frac{(\Delta N_i)^2}{N_i^{(0)2}} \cdot N_i^{(0)} \quad (7)$$

上式中 $N_i^{(0)}$ 表示在最可几分布的情况下第 i 个能级的粒子数。

设 $\frac{\Delta N_i}{N_i^{(0)}} \sim 10^{-5}$ 则上式右边为 $-\frac{1}{2} \cdot 10^{-10} N$ 。在室温及一个大气压下, 1 cm^3 气体的

粒子数 $N \sim 10^{19}$

$$\therefore \frac{W + \Delta W}{W} = e^{-10^9}$$

这就说明了只要少量偏离最可几分布, 其热力学几率将急剧地减小。因此满足式(4)条件的不同 $\{N_i\}$ 分布在 Γ 空间占有大小不同的体积, 而其中对应于最可几分布的体积占绝对优势。这些体积在能量曲面上切出大小不同的面积, 如图1所示。显然对应于最可几分布(平衡态)的区域远远大于其它分布(非平衡态)所对应的区域。

我们观察系统的时间, 从宏观来讲虽然是短促的, 但从微观来看却是长的, 这就是说系统在这宏观短微观长的时间内, 几乎已经历能量曲面上一切可能的微观态(各态历经假说)【注2】。由于平衡态区域的面积远大于其它区域, 在这宏观短微观长的时间中, 系统代表点绝大部分时间仍在平衡态区域中运动。虽

然由于动力学规律的支配, 系统代表点也能进入非平衡态区域, 甚至回到非平衡初态极邻近的状态, 但时间毕竟是暂短的, 系统代表点仍将回到平衡态区域中去。这就是系统处于平衡态时发生的起伏现象。系统的粒子数 N 愈大, Γ 空间能量曲面上对应于平衡态的面积愈大, 系统代表点越出平衡态区域的机会愈小, 系统的起伏愈小。从宏观来看, 系统仍始终处于平衡态。这就说明了由非平衡态过渡到平衡态的宏观不可逆性。

Γ 空间的能量曲面是按其能量值不同分层密集地分布着, 每一能量曲面上也含有上述的平衡态区域。对一般的热力学系统, 由于能量没有上限, 系统的熵 S 随内能 U 的增大单调上升。由玻尔兹曼关系:

$$S = k \ln W \quad (8)$$

可知热力学几率也将随内能 U 的增大单调上升。因此热力学几率对应的体积在其相应的能量曲面所切出的平衡态区域的面积将随内能的增大而增大如图2所示。如系统在外界作用下内能发生变化, 系统代表点将由一个能量曲面过渡到另一个能量曲面上去。当系统代表点的运动轨迹仍在诸能量曲面所属的平衡态区域内, 如图2中 AR 曲线, 则此过程的每一步都处于平衡态, 此过程就是可逆过程。如系统代表点的轨迹越出能量曲面所属的平衡态区域由某一状态过渡到另一状态, 如图2中 BI 曲线, 则此过程为不可逆过程。

以理想气体自由膨胀为例, 由热力学可知自由膨胀前及自由膨胀后系统的内能保持不变。在考虑系统的能量起伏时, 由于系统能量的相对起伏与粒子数的平方根成反比, 即

$$\delta E \propto \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (9)$$

所以对含有大量粒子的理想气体, 能量的相对起伏很小, 我们可以认为系统代表点只能在一个能量曲面上运动。由于自由膨胀后系统的一切微观态并不包括自由膨胀前的一切微观态,

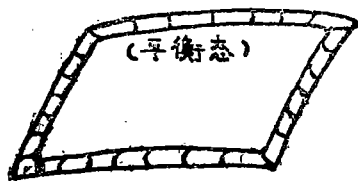


图 1

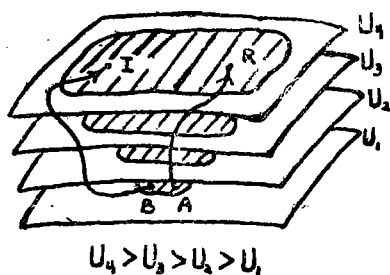


图 2

因此膨胀前后能量曲面上的两个平衡态区域不相重叠,如图3所示。这样系统代表点则将越出膨胀前的平衡态区域“1”进入膨胀后的平衡态区域“2”。所以自由膨胀是个不可逆过程。

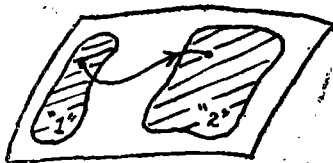


图 3

由上述一切可以看出利用 Γ 空间代表点的运动,可把宏观过程的不可逆性、起伏以及可逆过程与不可逆过程形象地描绘出来。

【注1】: 斯特林公式:

$$n! = (2\pi n)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{n}{e}\right)^n$$

$$\ln n! = n \ln n - n + \frac{1}{2} \ln(2\pi n)$$

当 n 足够大,上式右侧最后一项与第一、第二项相比较可忽略不计。

$$\therefore \ln n! = n \ln n - n$$

【注2】: 各态历经假说认为孤立系统从任一初态出发,经过足够长的时间后将经历能量曲面上的一切微观运动状态。

各态历经假说经某些大数家研究,结论是在一般情形下不能成立。但Poincaré能证明 Γ 空间代表点的轨道在足够长的时间,将可无限地接近能量曲面中任意一个相点,但这与经过能量曲面中任一相点大不相同。采用系综理论可摆脱各态历经假说而另作假定。有关问题可参阅吴大猷《理论物理》等五册等16、18章。

参 考 文 献

- [1] James A. Fay, Molecular Thermodynamics, Addison-Wesley Publishing Company Inc, (1965).
- [2] G.E. Uhlenbeck, Lecture in Statistical Mechanics, American Mathematical Society, (1963).
- [3] E. G. D. Cohen, Fundamental Problems in Statistical Mechanics, North-Holland Publishing Company-Amsterdam, (1962).

The Irreversibility of Macroscopic Process

Huang Shouxin

Abstract

By the use of the motion of representative point in Γ -space, we describe the irreversibility of macroscopic process, fluctuation, reversible process and irreversible process.