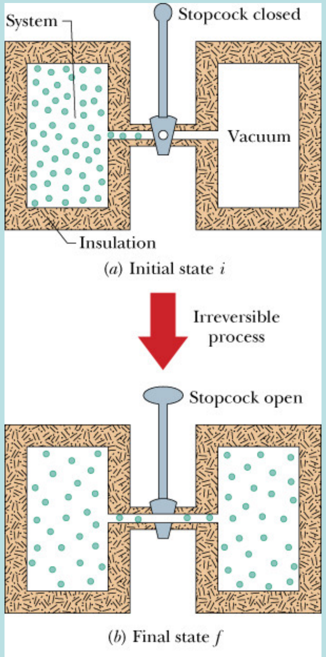
但熱力學第二定律的微觀理由是甚麼呢？

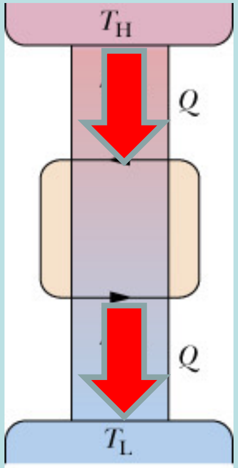
熵的微觀統計意義是甚麼？

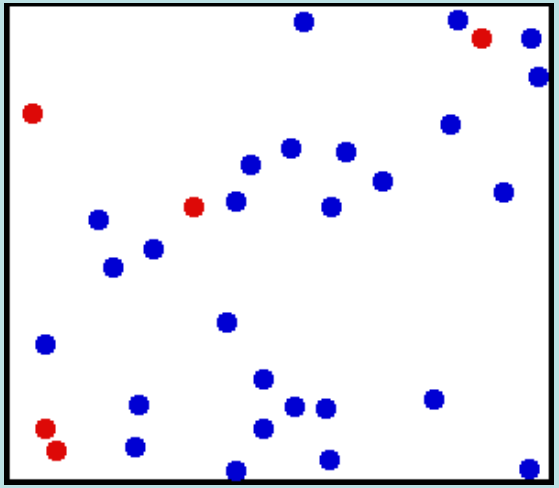
許多熱交互作用是不可逆的。

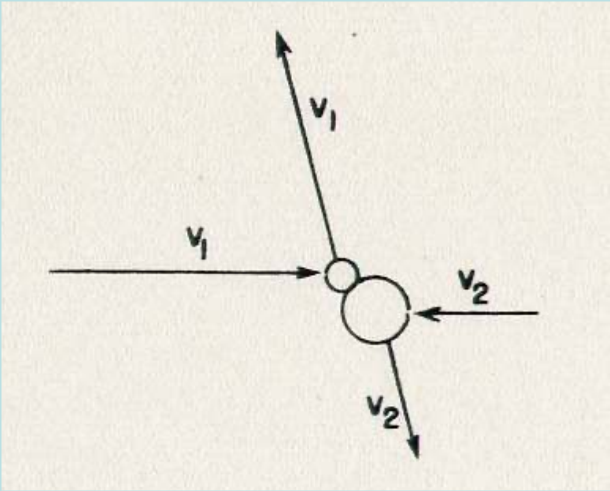
微觀來說，熱作用就是粒子的力學碰撞。

力學碰撞都是可逆。



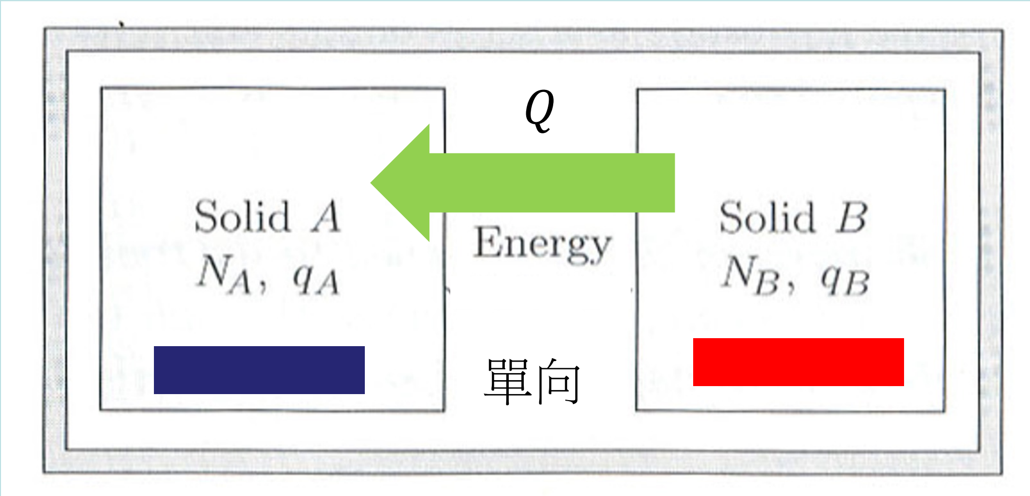


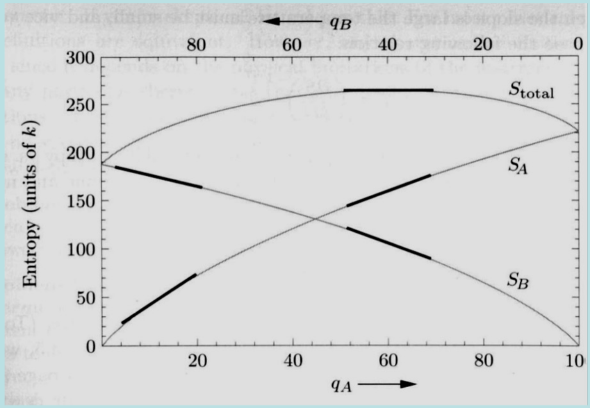




為什麼微觀是可逆的過程，到了巨觀就成了不可逆的？

熱會自動由高溫處流向低溫處，而且無法回頭，似乎有一股力量！





$T_A < T_B$

Q由B流向A：

$$\Delta S = \frac{Q}{T_A} + \frac{-Q}{T_B} > 0$$

只要$T_A < T_B$，熵會一直變大！

$T_A \uparrow, T_B \downarrow$ 直到 $T_A = T_B$ 此時是熱量量傳導過程中，熵的最大值處。

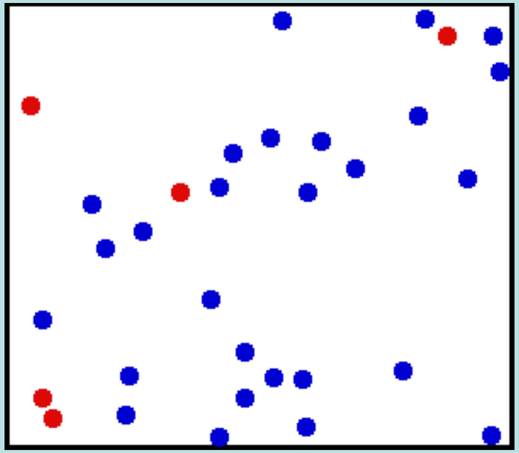
若Q繼續流，熵將變小！ $T_A > T_B$

$$\Delta S = \frac{Q}{T_A} + \frac{-Q}{T_B} < 0$$

只要可能，熱會一直流動，直到熵為最大值時，達到平衡。

熵的極大化推動熱量的流動，自然界是朝向熵為最大值的平衡態變化。無法回頭。

那微觀來看，是什麼量在熱流動平衡時達到最大值？



熱的物理最奇妙的是熱平衡狀態。

微觀觀察下，粒子仍不斷碰撞，改變氣體狀態！巨觀觀察完全看不出變化。

微觀下動態的氣體，巨觀卻呈現靜態平衡！

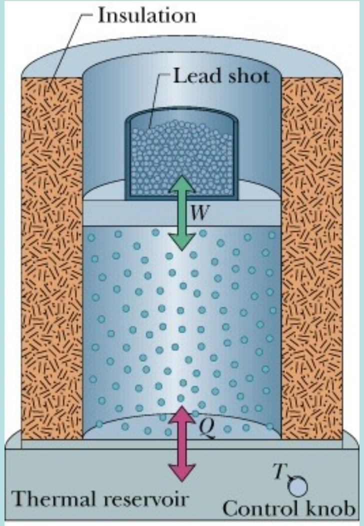
微觀下能分辨的不同面貌，在巨觀觀察中，卻無法分辨。

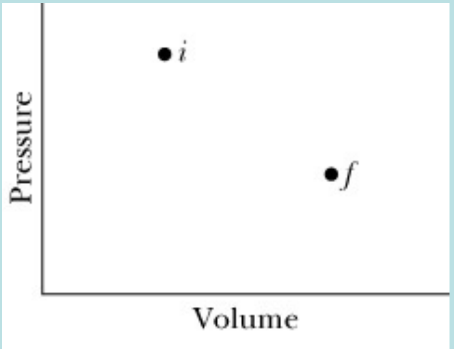
在巨觀觀察中的同一個狀態，卻對應大數量的微觀觀察下能分辨的不同狀態，

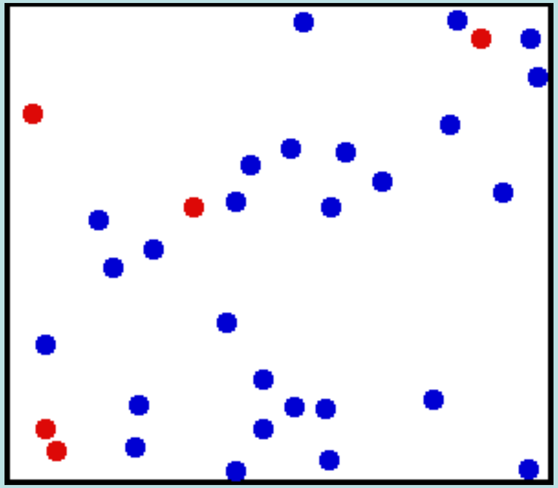
在不同的壓力、溫度下，微觀可以相容、供變化的不同狀態，數量是不是有差距？

直覺的，壓力很大、溫度很低時，是不是微觀可以相容的自由度就很小？

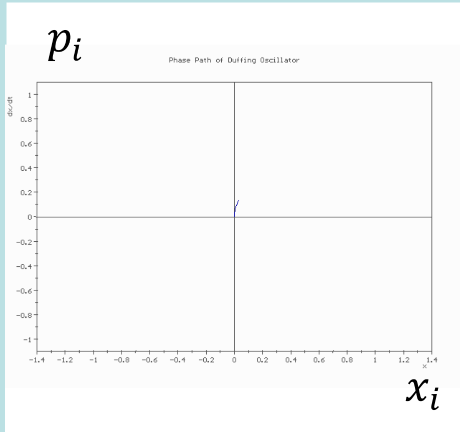
這個巨觀狀態下，微觀可變化的不同面貌數量，稱為多重度 Multiplicity。







Phase Space



巨觀的氣體狀態是來自微觀的質點系統狀態！

$P, V, T, E_{\text{int}}, H$ ⟷ $\vec{r}_i, \vec{v}_i \quad i = 1 \cdots N$

巨觀可以分辨的狀態：

具有特定不同的P, V, T 等巨觀觀物理量。

$P - V$圖上的一點。

巨觀狀態 Macrostate

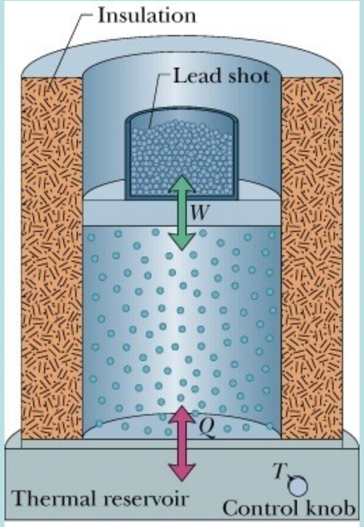
微觀可以分辨的狀態：

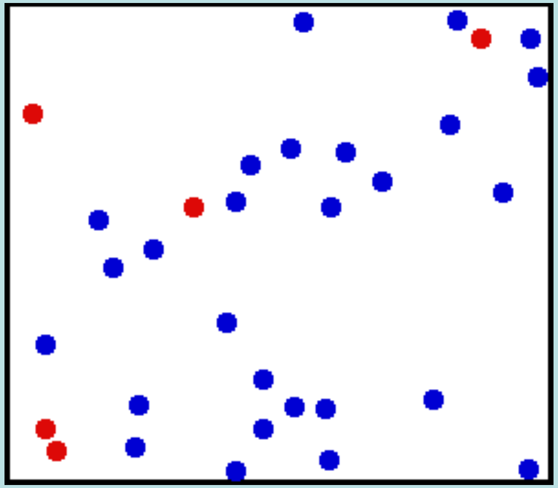
具有特定不同的$\vec{r}_i, \vec{v}_i$等微觀物理量。

位置−動量相空間圖上的一點。

微觀狀態 Microstate

同樣的情況也發生在氣體：





巨觀狀態 Macrostate

微觀狀態 Microstate

$P, V, T, E_{\text{int}}, H$ $\longleftrightarrow$ $\vec{r}_i, \vec{v}_i \quad i = 1 \cdots N$

巨觀物理量的數目遠小於微觀物理量的數目。

一個 Macrostate 顯然對應到許多個 Microstates。

許多的Microstate在巨觀上看來是沒有差異的，因此對應同一個Macrostate。

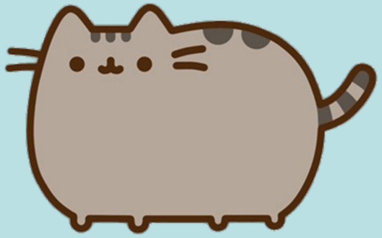
定義一個 Macrostate 所對應的 Microstates 的數目

為該 Macrostate 的多重度(多樣性Multiplicity)：Ω 或 W 。

如同熵，多樣性是巨觀狀態的性質，是熱座標的函數：$\Omega(V,T)$或$W(V,T)$。

生物多様性

Cat



Multiplicity of the cat

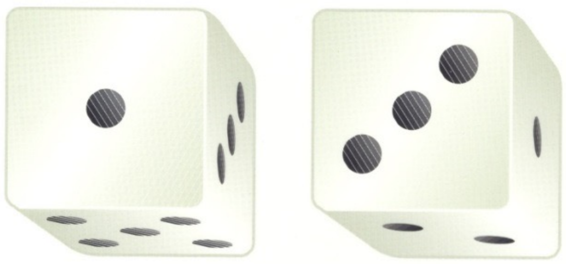
舉一個較簡單、卻較貼切的例子：一次擲兩個骰子，比總點數！

Macrostate 由總點數來標定

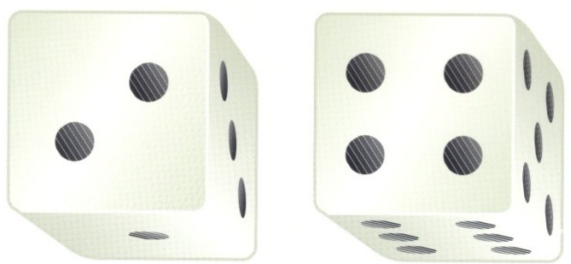
Microstate 由個別點數組合標定

4 點

6 點



(a)



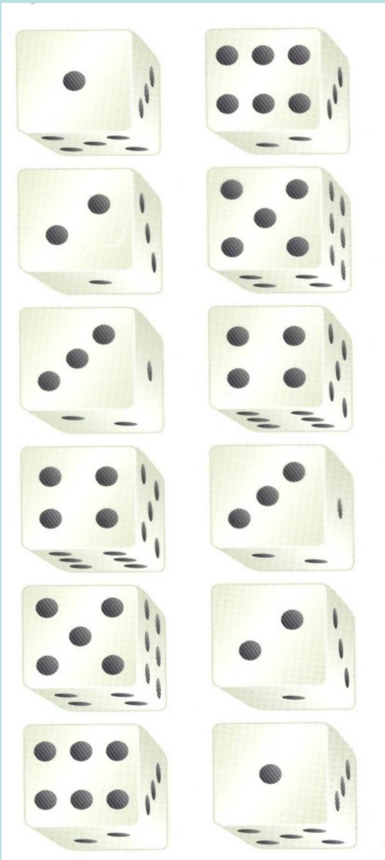
(b)

巨觀的總點數是微觀態的個別點數的統計結果

Macrostate

Microstate

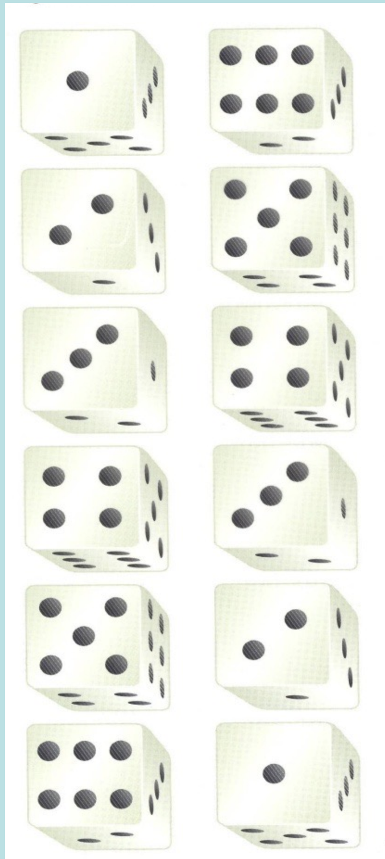
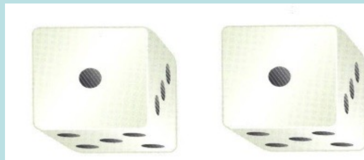
7 點


(a)

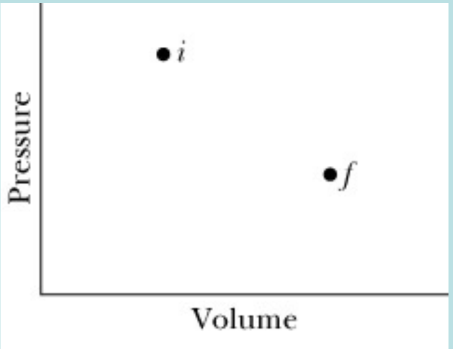
這些 Microstate 個別點數組合的總點數相同，

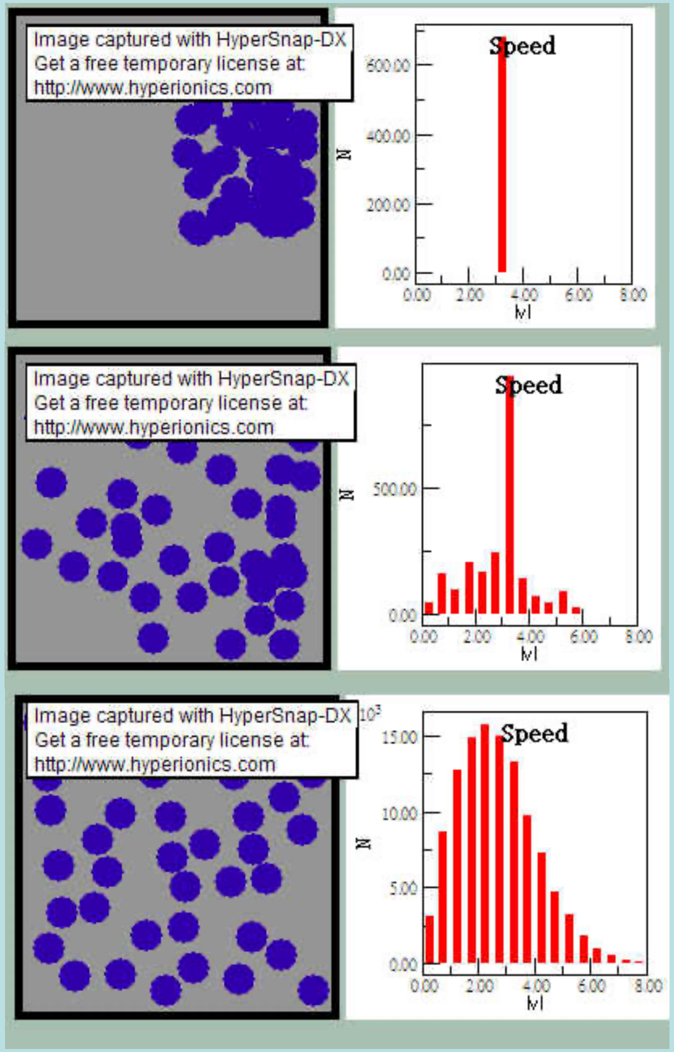
因此對應同一個 Macrostate。

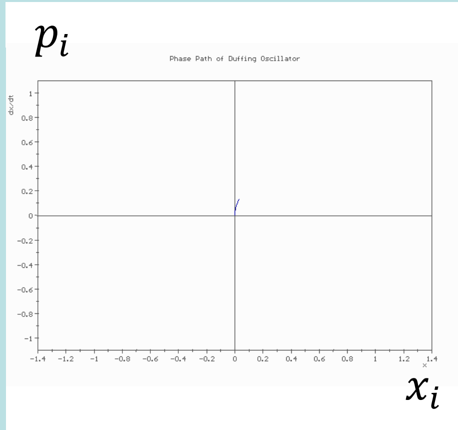
2 點

Macrostate	多重度Multiplicity	Microstate
7 點	$W = 6$	 (a)
2 點	$W = 1$	

一個 Macrostate 所對應的 Microstates 的數目稱為多重度Multiplicity。







在熱平衡狀態，巨觀來說氣體已不再變化，固定於一個Macrostate，

但微觀來說，每一個個別粒子仍繼續碰撞，而不斷改變系統的微觀態Microstate ！

一個巨觀的平衡態會對應許多個微觀態，若多樣性W越大，對應的微觀態越多。

多樣性W越大的巨觀態，就有較多的微觀態以供在微觀下繼續變化之用！自由度大！

多樣性W越大的巨觀態，亂度越大！

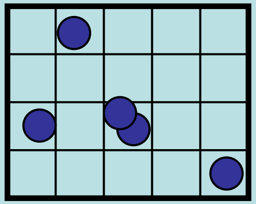
體積為 V 的氣體，微觀來看，每一個氣體分子可以位於 V 中的任一個地方。

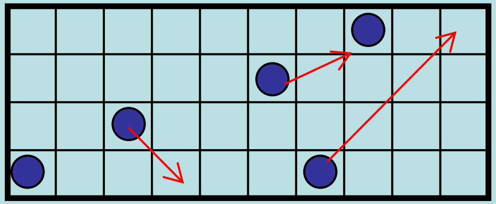
將空間切為體積為 a 的立方塊，則一個氣體分子在空間中可選擇的狀態數為：

$$W_{1V} = \frac{V}{a}$$

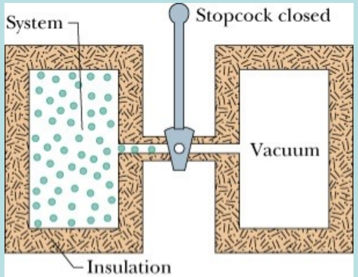
$$V\uparrow \;\Rightarrow W\uparrow$$

體積越大的巨觀狀態，多重度越大，自由度越大。

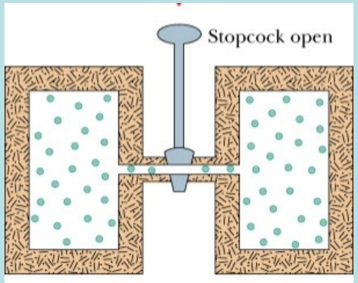




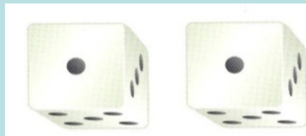
這正是理想氣體自由擴散時的多重度變化！



(a) Initial state i



(b) Final state f

Macrostate	Multiplicity	Microstate
7 點	$W = 6$	
2 點	$W = 1$	

微觀來說，機率公平，每一個Microstate 彼此平等，因此出現的機率應該相等。

如此，巨觀來說，每個Macrostate出現的機會與所對應Microstates數目成正比 ，

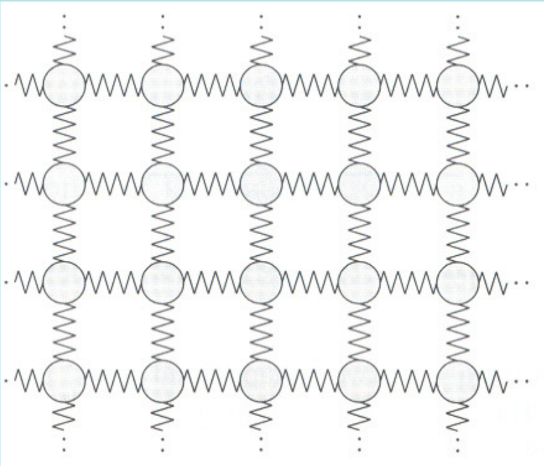
即與此Macrostate的Multiplicity多重度成正比 。

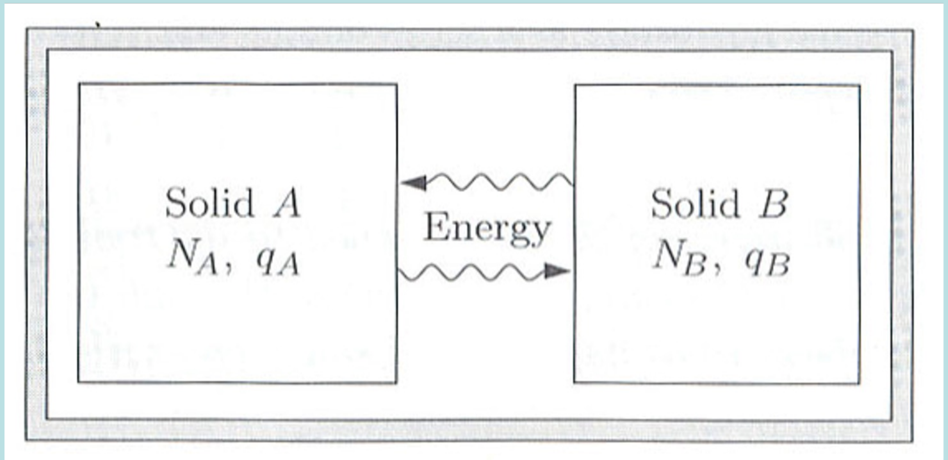
7 點比2 點大六倍！

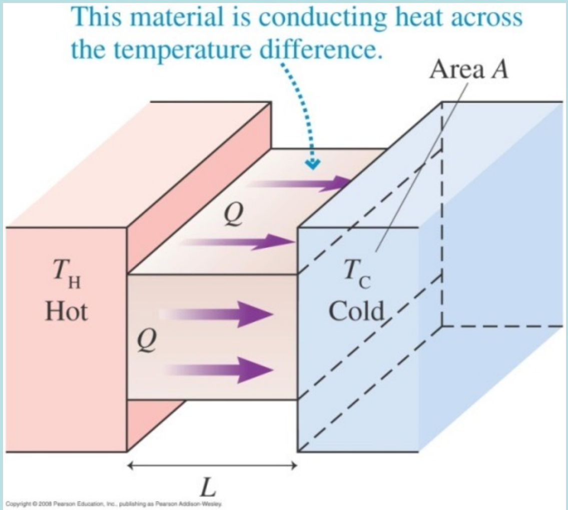
現在利用多重度的概念，透過一個簡單的固體模型，

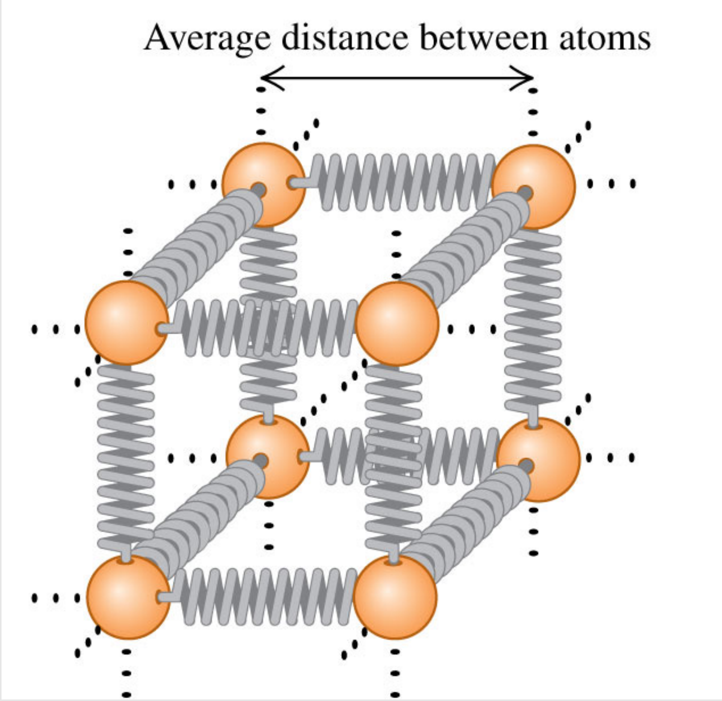
模擬兩塊固體接觸，熱量由高溫流向低溫的過程：

Einstein Solid

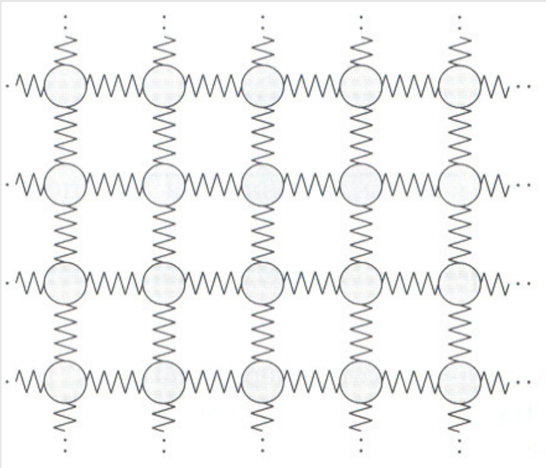






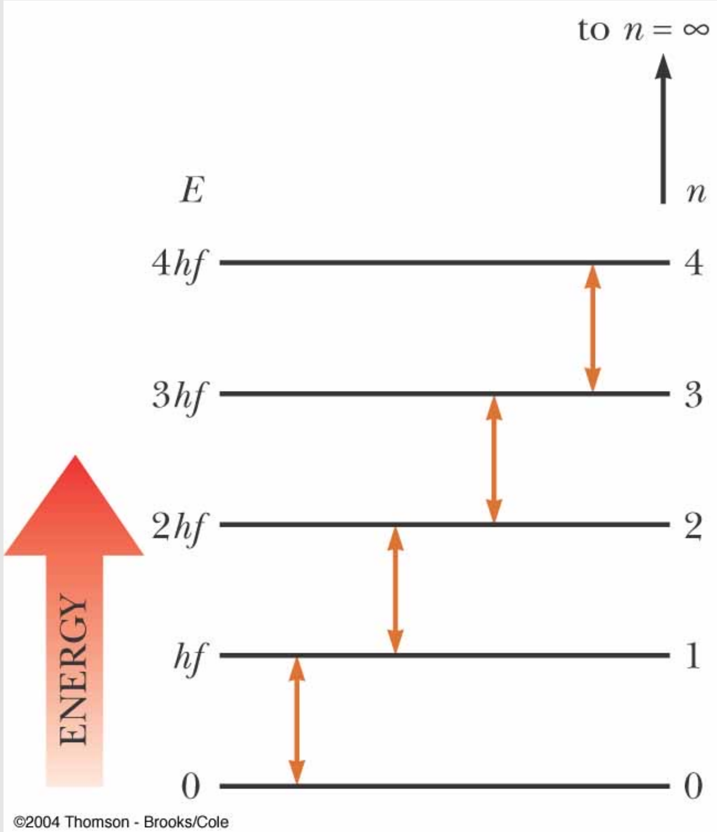


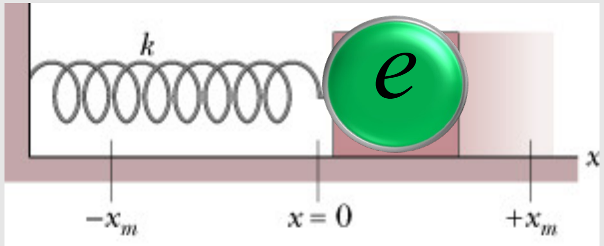
固體中原子彼此之間，如同以彈簧連接。



Einstein Solid

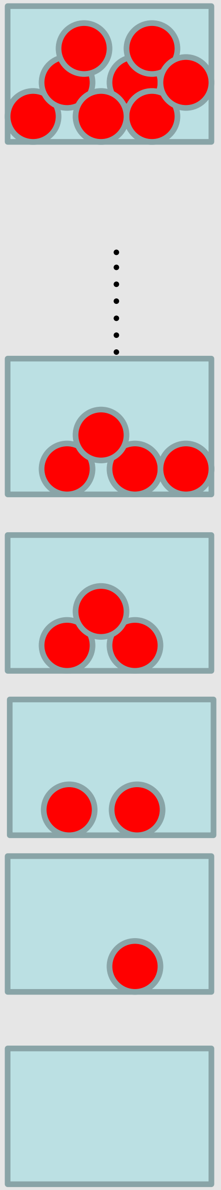
此彈簧為量子彈簧。

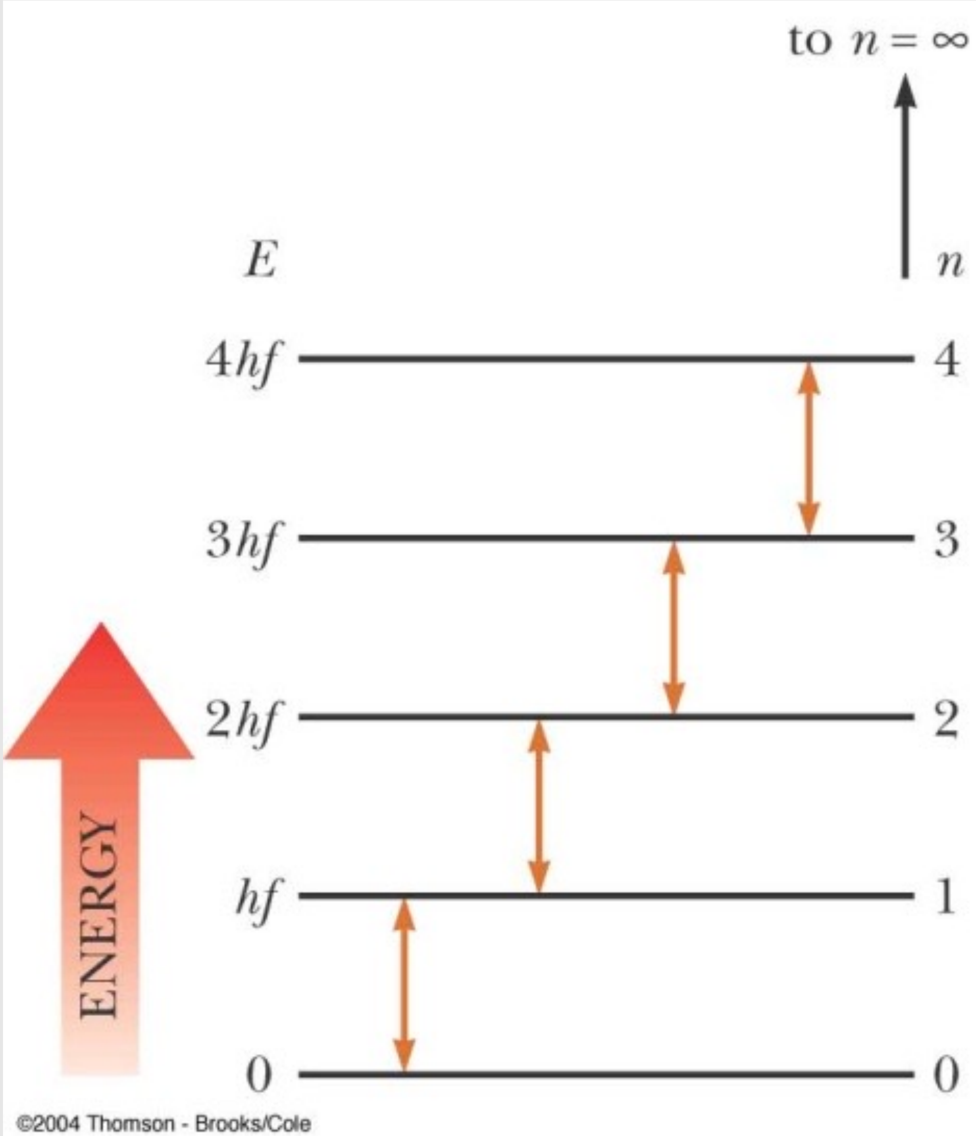




量子彈簧能吸收的能量不是連續的，而是固定量子的整數倍。

$E_n = n \cdot hf$ 此自然數n稱為量子彈簧此狀態的量子數。

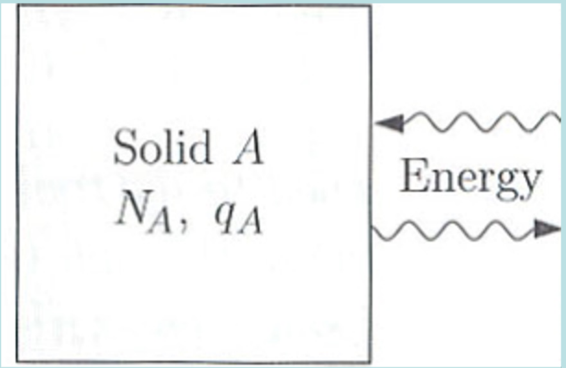


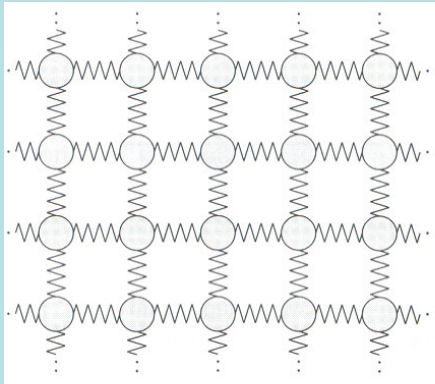


這個量子彈簧的能階像極了在盒子中一個一個裝入能量相同的粒子。

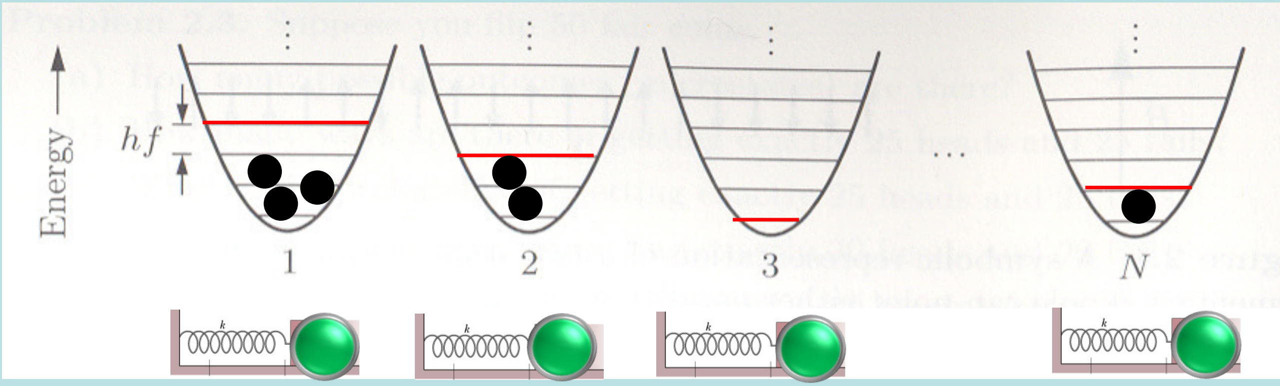
量子 → 粒子　　粒子數 $n = \dfrac{E}{hf}$

單一塊 Einstein Solid





以一系列相同的量子彈簧來模擬一個固體，加以編號，彈簧總數設為N。



每一個量子彈簧的能量只能是$n \cdot hf$。

所以我們可以以一個個裝有球的盒子來對應一個個的量子彈簧。

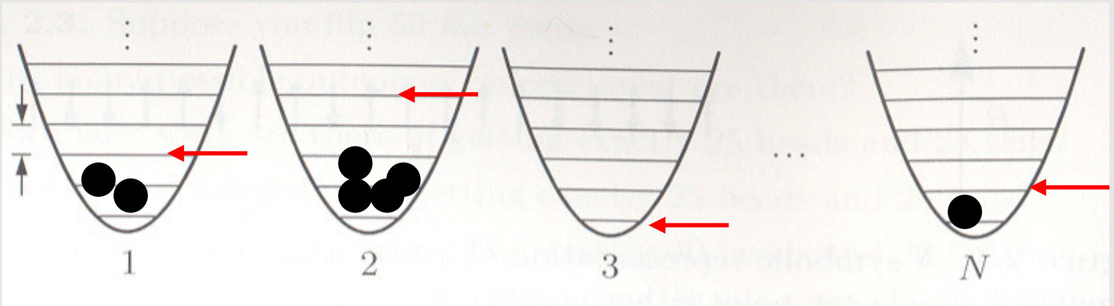
盒子中球的數目就對應能量的量子數n。

微觀來說， Einstein Solid系統的性質由所有量子彈簧的性質來決定：

因此， Microstate狀態由所有量子彈簧的量子數、即各個盒子中的球數來標定！

例如以下的 Microstate 狀態可以 $(2,4,0,\cdots 1)$ 標定：

代表：第一個量子彈簧的能量是$2hf$，第二個量子彈簧的能量是$4hf$、等等。



但，巨觀來說，測量無法分辨個別的彈簧。我們只在意總能量是多少。

因此，此固體只有一個熱座標：總球數 q，也就是總內能 $E = q \cdot hf$ 。

因此：Macrostate狀態以 q 來標定：

總能量 q 等於能量量子的總數目，即總球數（個別球數的統計結果）！

這其實與擲N個無上限的骰子的結果幾乎完全相同。

總能量為 q 的 Macrostate 對應的 Microstates 即如下表：

以$N = 3$，三條彈簧為例：

對照表

	Oscillator:	#1	#2	#3
$q = 0$	Energy:	0	0	0
		1	0	0
$q = 1$		0	1	0
		0	0	1
		2	0	0
		0	2	0
$q = 2$		0	0	2
		1	1	0
		1	0	1
		0	1	1

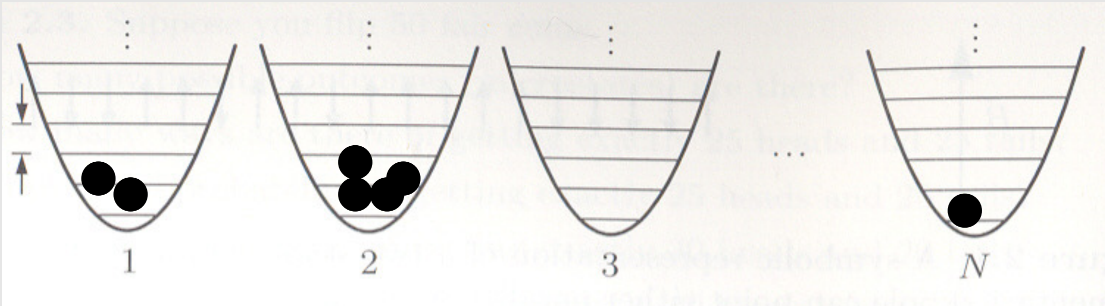
	Oscillator:	#1	#2	#3
	Energy:	3	0	0
		0	3	0
		0	0	3
		2	1	0
		2	0	1
$q = 3$		1	2	0
		0	2	1
		1	0	2
		0	1	2
		1	1	1

各個 Macrostates 的 Multiplicity $W(q)$分別是，

$$W(0) = 1, W(1) = 3, W(2) = 6, W(3) = 10,$$

W由q決定！

這個結果很容易推廣到更一般的情況：



找一個Macrostate所對應的Microstate數目等於將能量q分配給N個量子彈簧。

計算總能量為q的Macrostate狀態的多重度就是一個排列組合問題：

彈簧數為N、總能量為q → 盒子數為N、球數為q

將q個球分配到N個盒子裡。

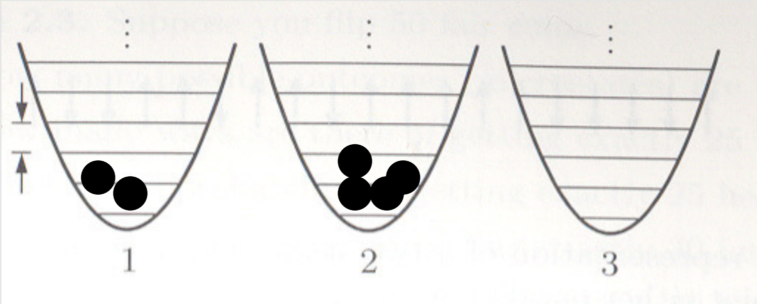
$$W(N,q) = \binom{q+N-1}{q} = \frac{(q+N-1)!}{q!\,(N-1)!}$$

$q \uparrow W \uparrow$

彈簧數為N、總能量為q的Macrostates狀態的多重度Multiplicity可以此公式計算。

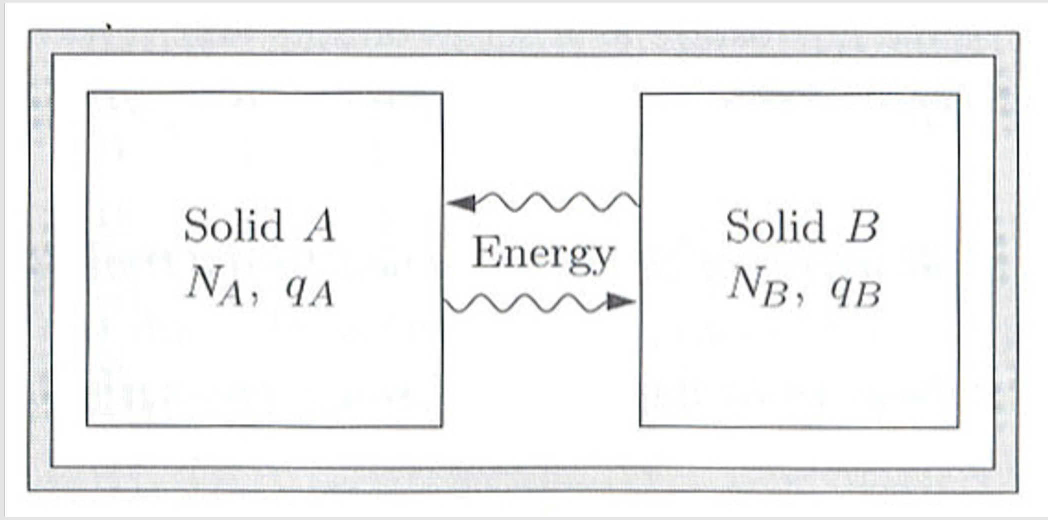
以下為三條量子彈簧$N = 3$，所組成的Einstein Solid。

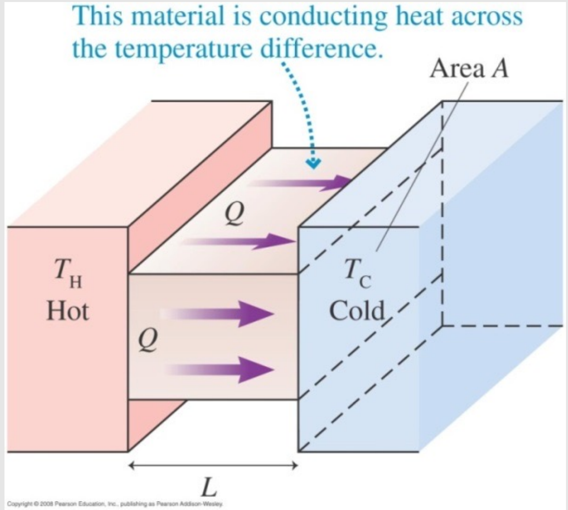
不同的總球數q狀態（因此不同的Macrostate) 的Multiplicity W：



q_A	W_A
0	1
1	3
2	6
3	10
4	15
5	21
6	28

兩塊 Einstein Solid 組成的系統：





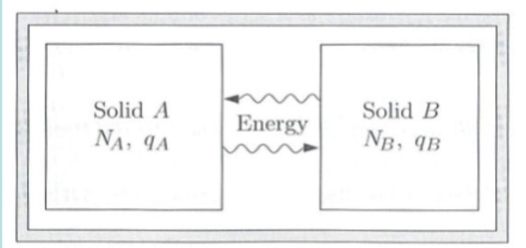
假設兩者形成孤立系統，因此總能量固定： $q_A + q_B = E_{\text{total}}$

$$q_B = E_{\text{total}} - q_A$$

如果知道q_A，固體B的能量q_B就知道了。

因此Macrostate狀態可由q_A來標定。

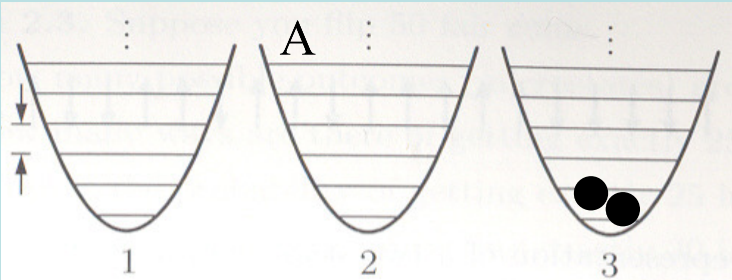
此狀態由固體A的$E_A = q_A$Macrostate 與固體B的$E_B = q_B$Macrostate組合而成。

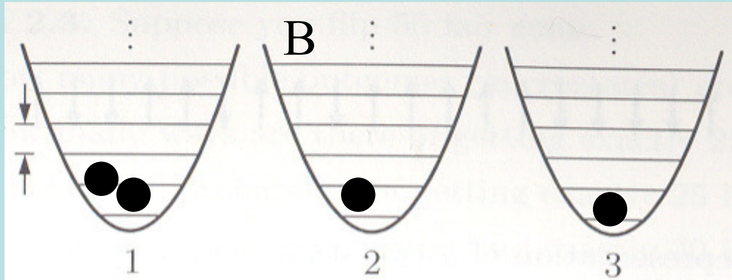


同理，微觀來說，

固體A的任一Microstate與固體B的任一Microstate，就組合成系統的一個Microstate 。

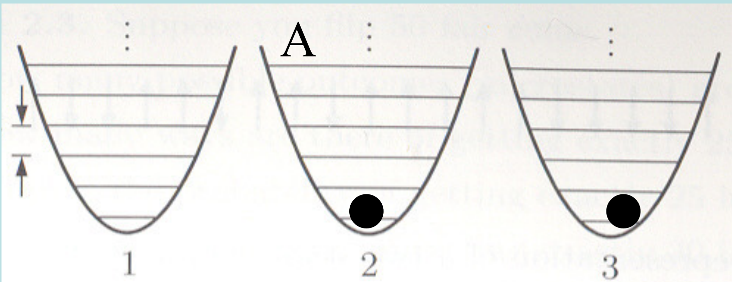
例如下圖就是一個Microstate： (0,0,2) (2,1,1)

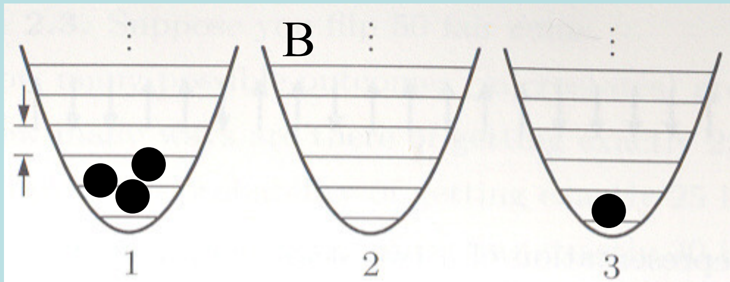




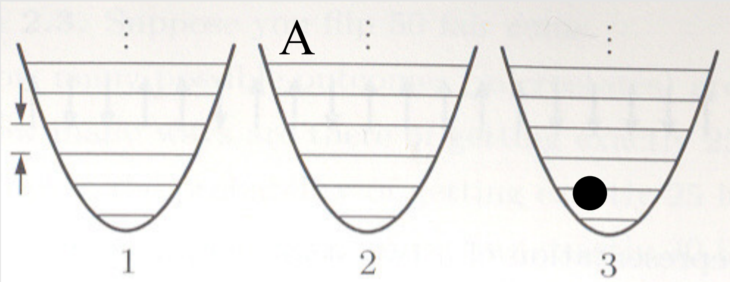
很明顯，系統的一個Macrostate也對應許多個Microstate。

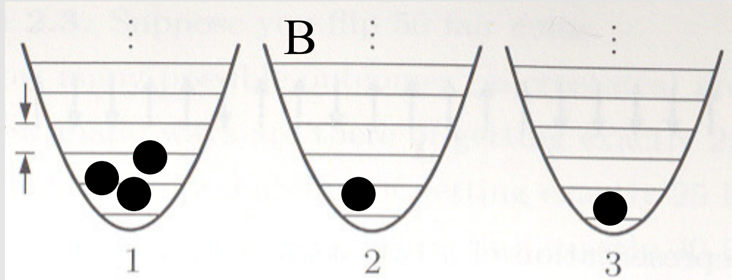
例如下圖這個Microstate(0,1,1) (3,0,1)與上圖對應同一個Macrostate狀態。





因為兩者的q_A都是2，巨觀無法分辨兩者差異。





很明顯的，系統的Microstate總數，

就是固體A的Microstate數目、乘上固體B的Microstate數目。

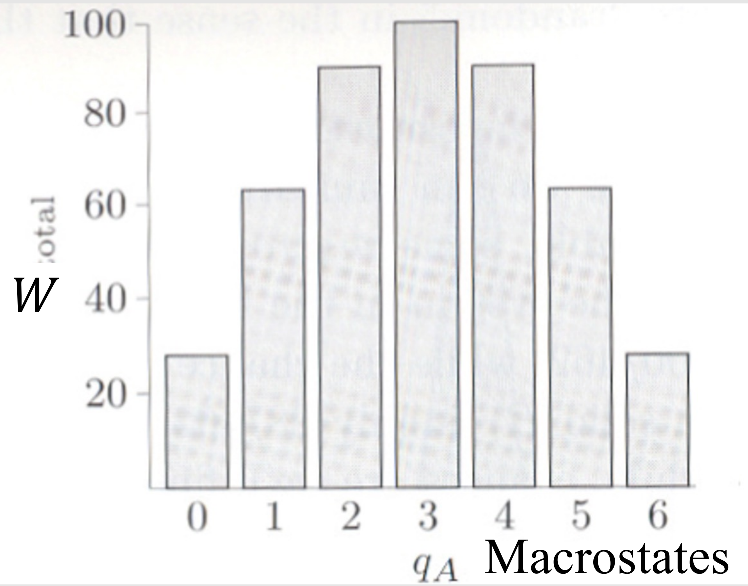
也就是：系統Macrostate的多重度W就是兩個固體的多重度W_A, W_B 的乘積：

$$W = W_A \cdot W_B$$

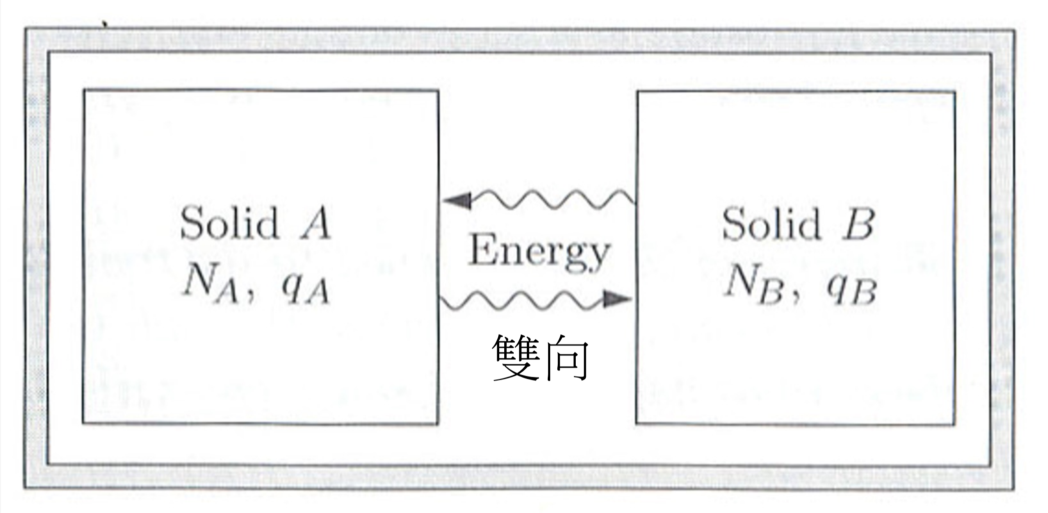
q_A個球分配到固體A的狀態數，乘上剩餘的球分配到固體B的狀態數，即總多重度！

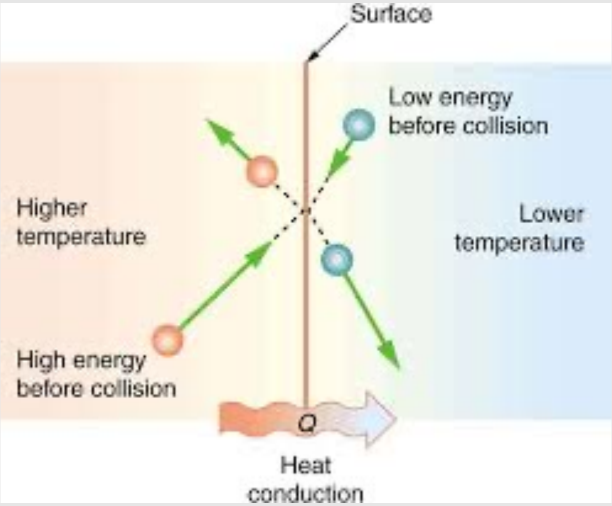
q_A	W_A	q_B	W_B	$W = W_A \cdot W_B$
0	1	6	28	28
1	3	5	21	63
2	6	4	15	90
3	10	3	10	100
4	15	2	6	90
5	21	1	3	63
6	28	0	1	28
				$462 = \binom{6+6-1}{6}$

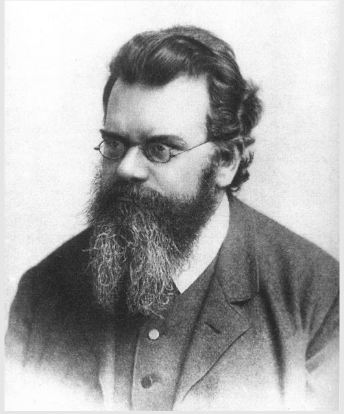
$q_B = E_{\text{total}} - q_A$



會數系統的多重度了！現在開始正式討論兩塊固體熱量交換的微觀圖像：







統計力學之父Ludwig Boltzmann (1844-1906)

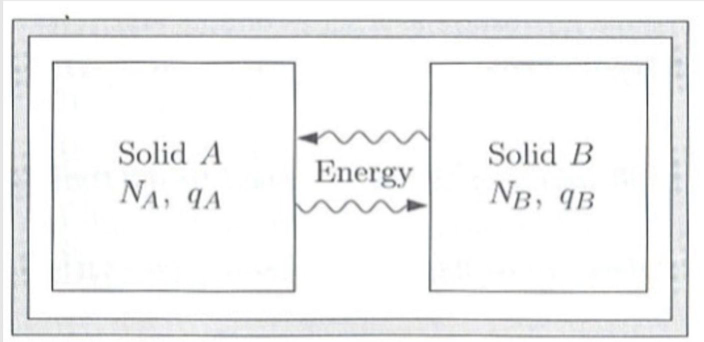
微觀下，粒子任意碰撞，兩個固體可以任意交換能量！能量球可以隨意移動！

總能量固定下熱平衡的微觀統計描述！Microcanonical Ensemble

Boltzmann 1870's

兩塊固體熱量交換的微觀圖像

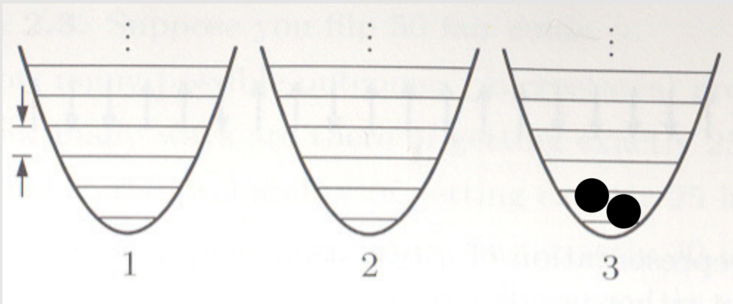
能量球可以隨意移動！



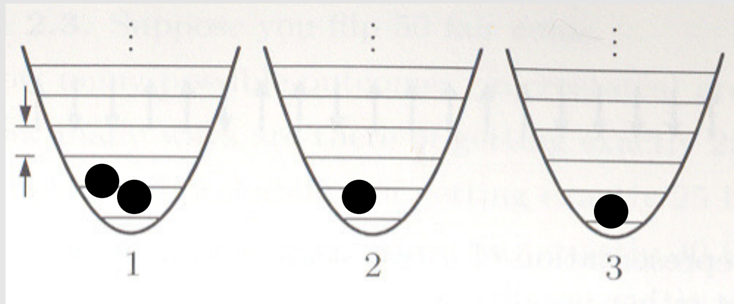
q_A	W_A	q_B	W_B
0	1	6	28
1	3	5	21
2	6	4	15
3	10	3	10
4	15	2	6
5	21	1	3
6	28	0	1

微觀改變，巨觀下不變。

Macrostate不變。



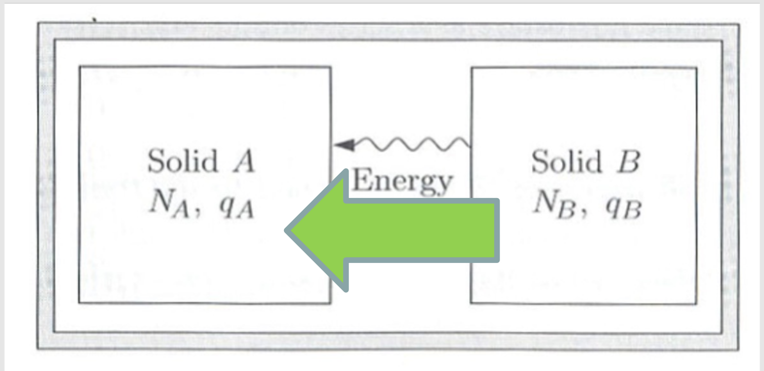
A



B

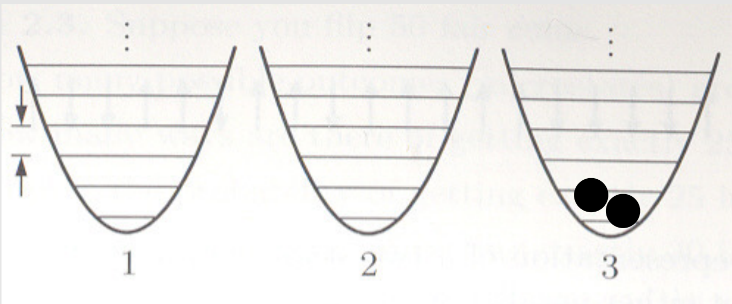
能量球隨意移動！

q_A	W_A	q_B	W_B
0	1	6	28
1	3	5	21
2	6	4	15
3	10	3	10
4	15	2	6
5	21	1	3
6	28	0	1

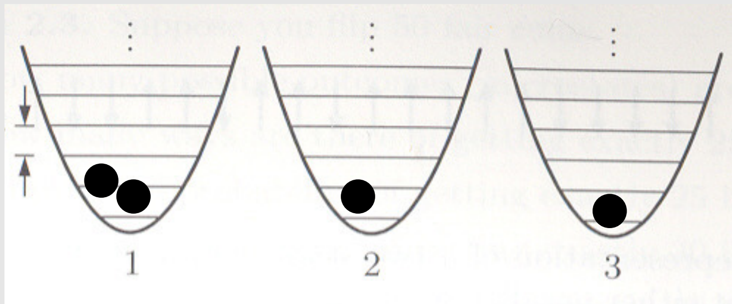


微觀改變，巨觀下亦改變。

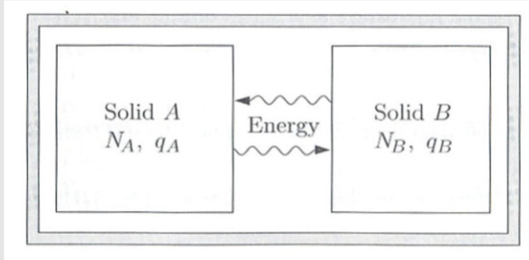
Macrostate改變。



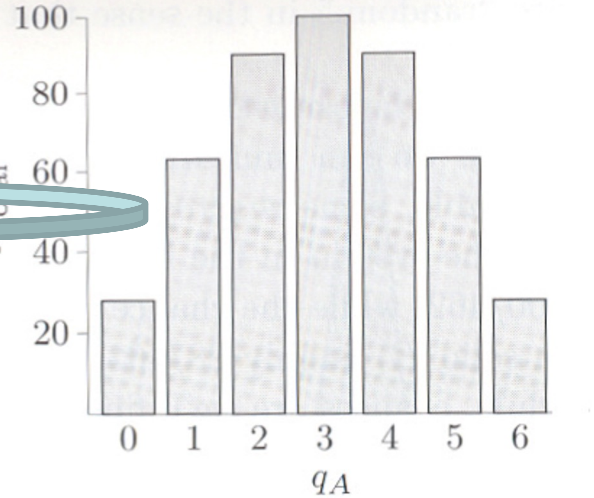
A

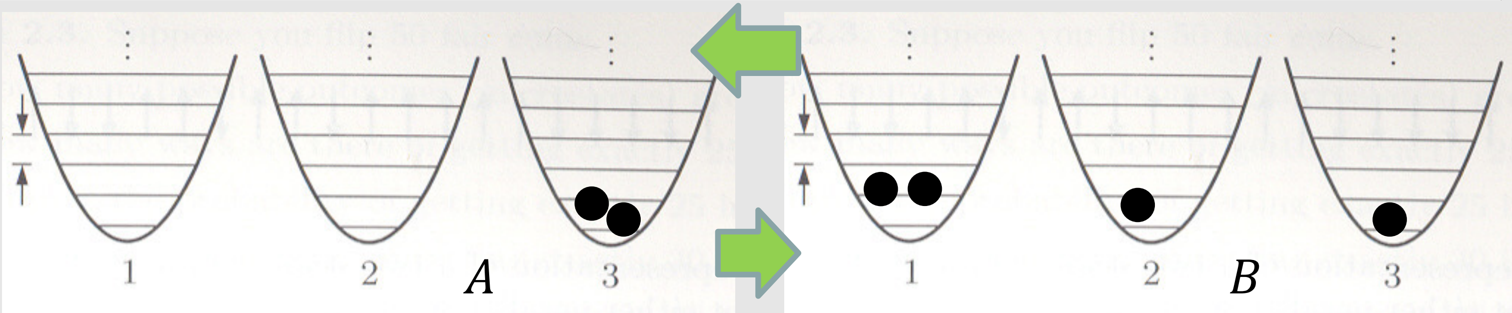


B



q_A	W_A	q_B	W_B	$W = W_A \cdot W_B$
0	1	6	28	28
1	3	5	21	63
2	6	4	15	90
3	10	3	10	100
4	15	2	6	90
5	21	1	3	63
6	28	0	1	28
				$462 = \binom{6+6-1}{6}$

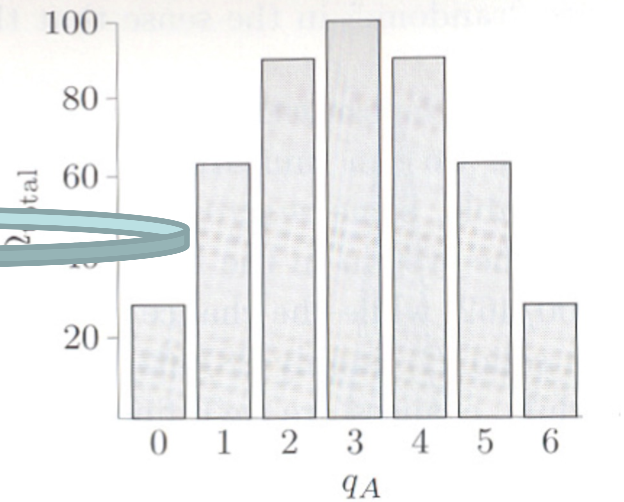




能量的交換沒有阻礙，因此非常頻繁而快速，而且無法控制！

微觀狀態在 Microstates 之間也會任意變換，足夠頻繁快速而毫無規則。

q_A	W_A	q_B	W_B	$W = W_A \cdot W_B$
0	1	6	28	28
1	3	5	21	63
2	6	4	15	90
3	10	3	10	100
4	15	2	6	90
5	21	1	3	63
6	28	0	1	28
				$462 = \binom{6+6-1}{6}$



微觀狀態在 Microstates 之間任意變換，足夠頻繁快速而毫無規則。

合理的基本假設：

所有通過交互作用，可以發生的 Microstate 都一樣可能出現。

如果經過時間夠長後，所有的 Microstates都會發生一次。

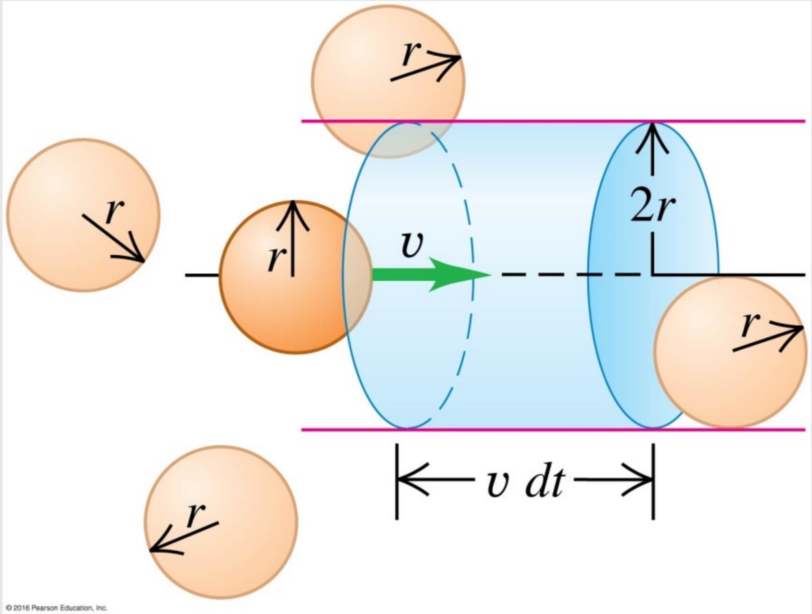
以一段長時間平均來看，此系統處於某一特定 Macrostate的機率應該正比於該 Macrostate 的W。

$P(\text{macrostate}) \propto W(\text{macrostate})$

統計力學（熱學的微觀學說）的基本假設！

Mean Free Path λ:兩次碰撞之間的平均距離

$$\lambda \sim \frac{V}{N}\frac{1}{4\pi r^2}$$



At STP

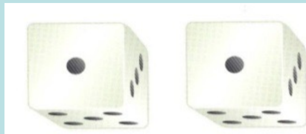
$$\frac{V}{N} = \frac{kT}{P} \sim 4\times10^{-26}\mathrm{m}^3$$

$$r \sim 1.5\text{Å} \sim 1.5\times10^{-10}\mathrm{m}$$

$\lambda \sim 1.5\times10^{-7}\mathrm{m}$ 約四十倍氣體中原子的平均距離。

Relaxation time：兩次撞擊之間的平均時間 $\tau \sim \frac{\lambda}{v_{\mathrm{rms}}} \sim \frac{1.5\times10^{-7}}{500\mathrm{m}/s} \sim 3\times10^{-10}\mathrm{s}$

日常世界的時間，對分子的微觀來說已經是長時間了。

Macrostate	W	Microstate
7 點	$W = 6$	
2 點	$W = 1$	

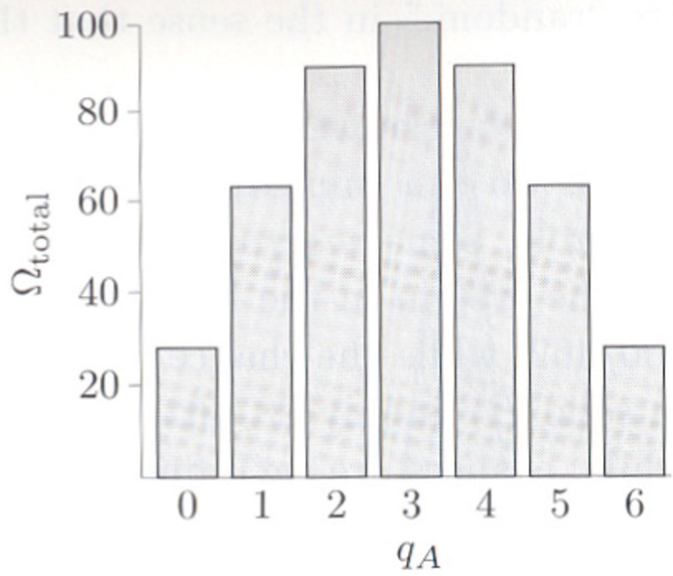
這與擲骰子的情況完全一樣。

每一個 Microstate 出現的機率應該相等。

每一個 Macrostate 出現的機會與所對應到的W成正比 。

q_A	W_A	q_B	W_B	$W = W_A \cdot W_B$
0	1	6	28	28
1	3	5	21	63
2	6	4	15	90
3	10	3	10	100
4	15	2	6	90
5	21	1	3	63
6	28	0	1	28

$$462 = \binom{6+6-1}{6}$$



$$P(\text{macrostate}) \propto W(\text{macrostate})$$

那麼，發現固體在$q_A = 3$的Macrostate的機會是發現它在$q_A = 0$的約3倍。

性質大小一樣的固體A與固體B會傾向均分它們的能量。

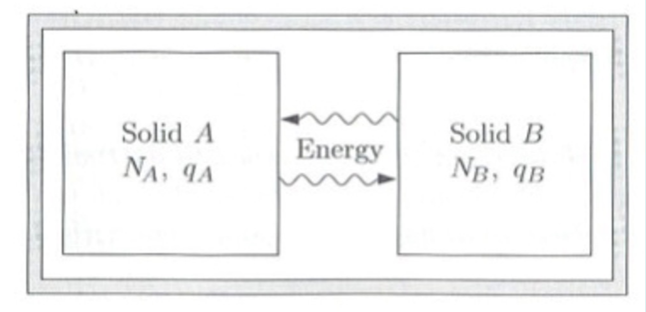
這的確就是巨觀兩塊一樣的固體達到熱平衡時的狀態。

但變化不會停在$q_A = 3$的這一個Macrostate，巨觀下，依舊在各個狀態不斷變化，

這好像不是我們觀察到的所謂熱平衡狀態！

但如果增加彈簧的數目:

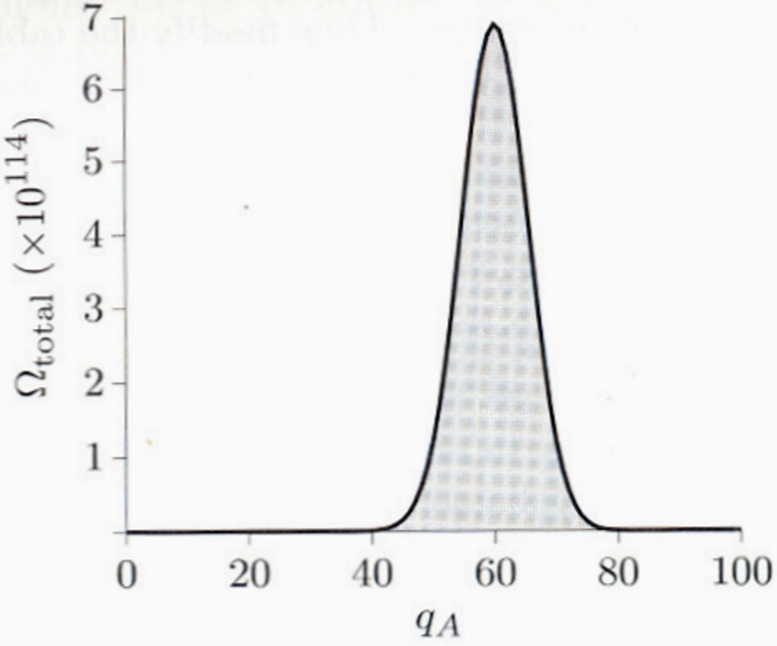
$N_A = 300, \quad N_B = 200$ $E_{\text{total}} = 100$



$P(\text{macrostate}) \propto W(\text{macrostate})$

$$W(N,q) = \binom{q+N-1}{q} = \frac{(q+N-1)!}{q!\,(N-1)!}$$

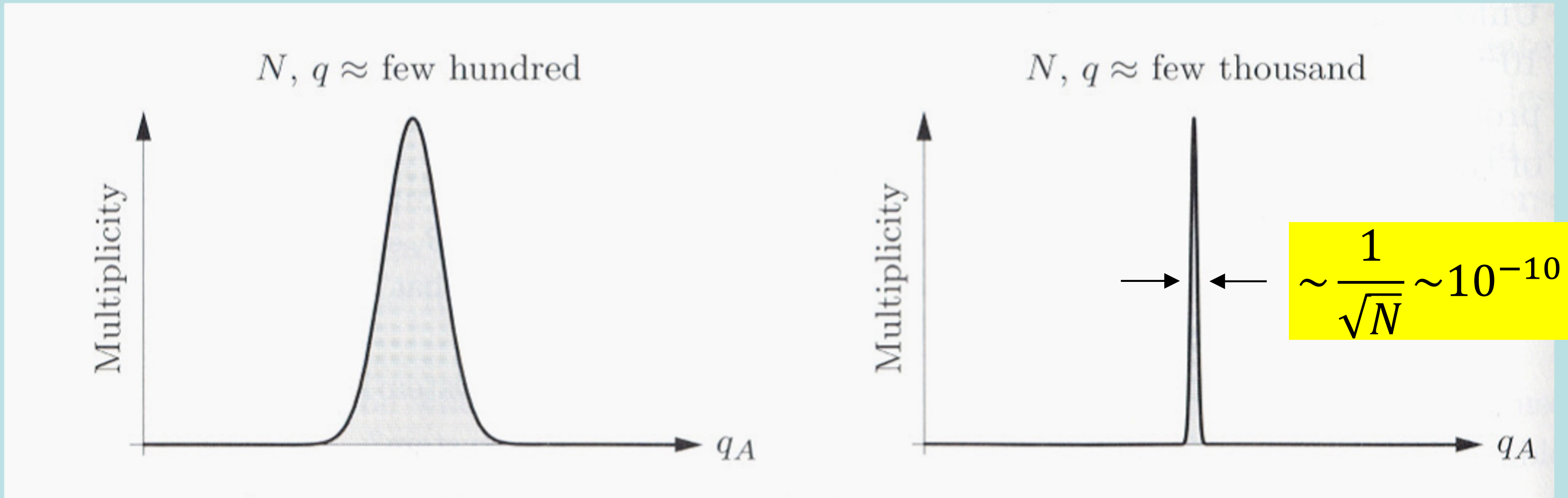
q_A	W_A	q_B	W_B	$W = W_A \cdot W_B$
0	1	100	2.8×10^{81}	$\boxed{2.8 \times 10^{81}}$
1	300	99	9.3×10^{80}	2.8×10^{83}
2	45150	98	3.1×10^{80}	1.4×10^{85}
3	4545100	97	1.0×10^{80}	4.6×10^{86}
4	3.4×10^{8}	96	3.3×10^{79}	1.1×10^{88}
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
59	2.2×10^{68}	41	3.1×10^{46}	6.8×10^{114}
60	1.3×10^{69}	40	5.3×10^{45}	$\boxed{6.9 \times 10^{114}}$
61	7.7×10^{69}	39	8.8×10^{44}	6.8×10^{114}
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
100	1.7×10^{96}	0	1	1.7×10^{96}
				9.3×10^{115}



發現固體在 $q_A = 60$的狀態的機會是發現它在 $q_A = 0$的狀態的機會的10^{33}倍！

固體留在 $q_A = 60$的狀態的時間是它在 $q_A = 0$的狀態的時間的10^{33}倍！

固體一旦到達 $q_A = 60$時，它就陷在那裏無法離開了，這不就是平衡狀態嗎？



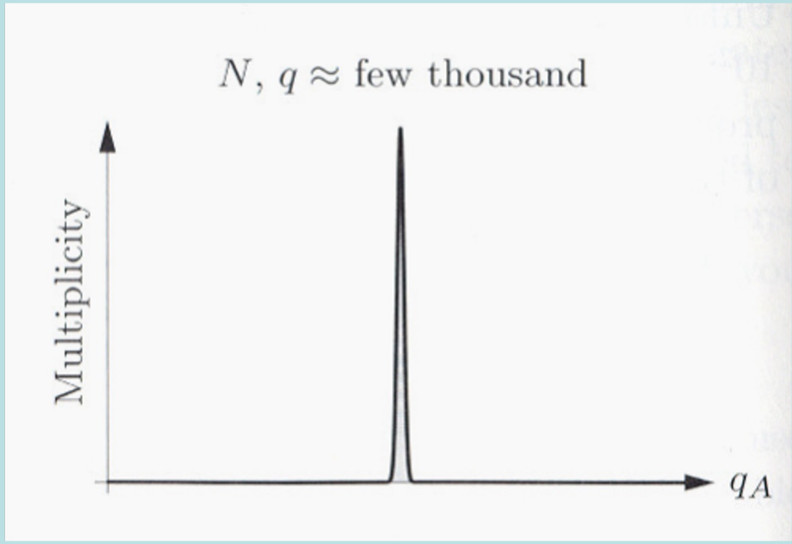
當量子彈簧的數目非常龐大時，各個 Macrostate 的 W 差距變得非常懸殊。

W將非常懸殊地而狹窄地集中於**單一個** Macrostate。

因此，既然各個 Macrostate 出現的機率與它的 W 成正比，

經過一段時間後，巨觀而言，系統將變化演進到 Multiplicity W 最大的那一個 Macrostate (稱為Most Probable State) ，而且留在那裏。

其他態的出現機率將遙遙落後。



系統演化到 Most Probable State 後，系統將留在這一個 Macrostate，而被它所對應眾多的 Microstate 牽絆而無法離開它。

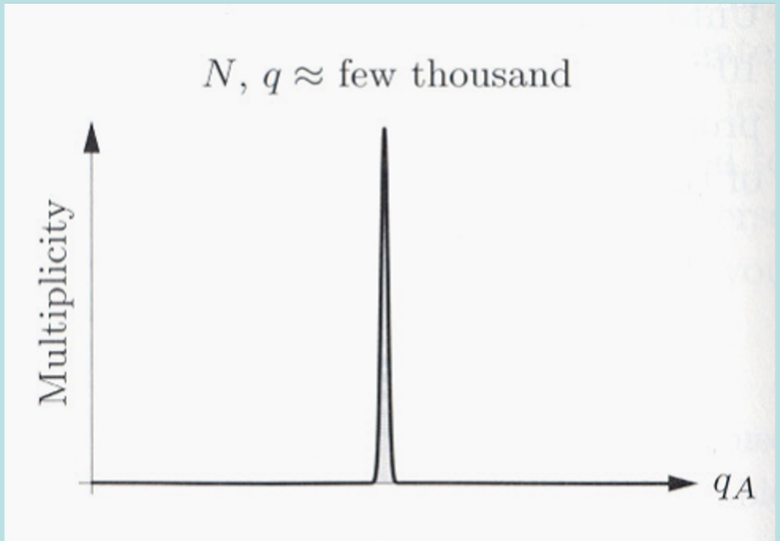
微觀來說，系統仍然不斷在Most Probable State的 眾多Microstates之間一直變化，但因 Microstates 數目太大，就一直無法離開這個 Most Probable State。於是系統達到平衡。

Most Probable State 猶如一個陷阱，進得去，出不來！

這正是熱交互作用達到平衡的過程，最後所到達的 Most Probable State，即是熱平衡態。此平衡態對應最大的多重度。

這個模擬有兩個重要結論：

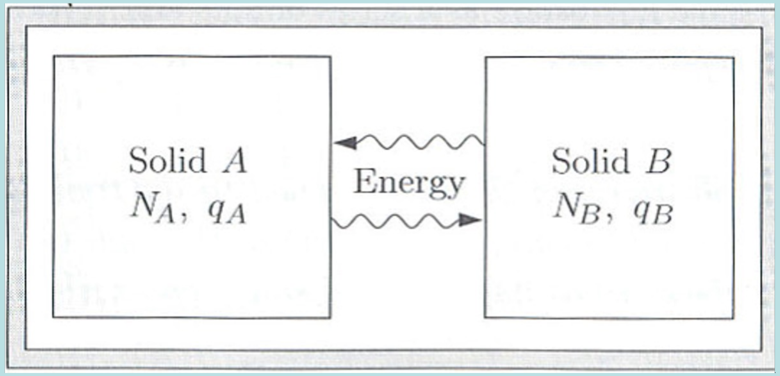
第一：



The Most Probable State 的條件就是多重度最大值處！

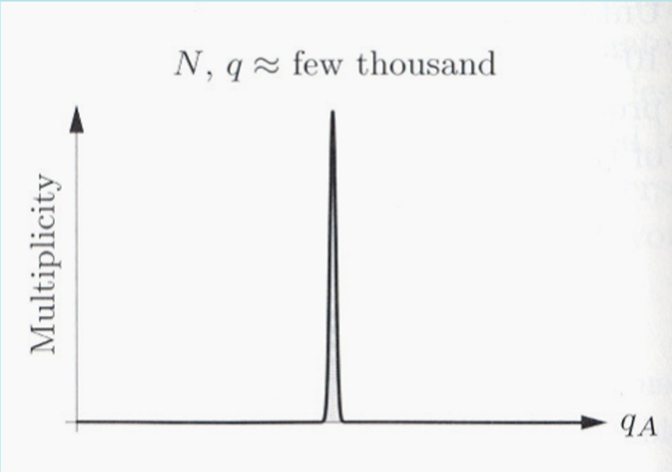
這個態即是熱平衡態。

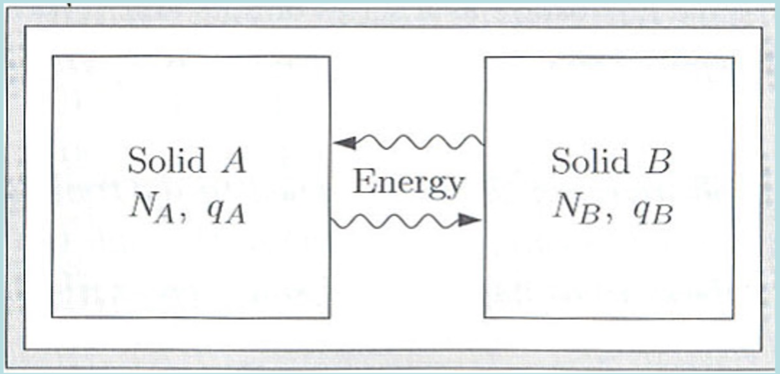
巨觀的熱量流動



熱平衡處，總熵為最大值

微觀 巨觀





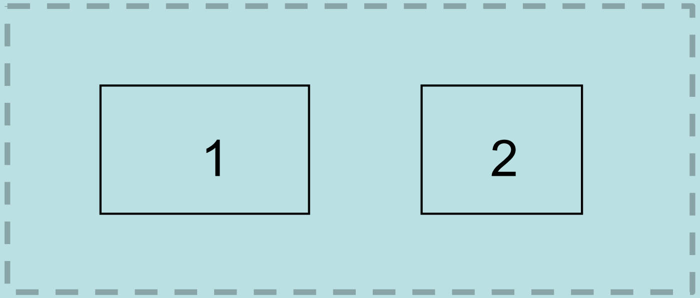
熱平衡的條件就是多重度W是最大值！

平衡處，熵S為最大值！

$W \leftrightarrow S$

一個狀態的巨觀的熵與它的微觀多重度W，應該是直接相關。

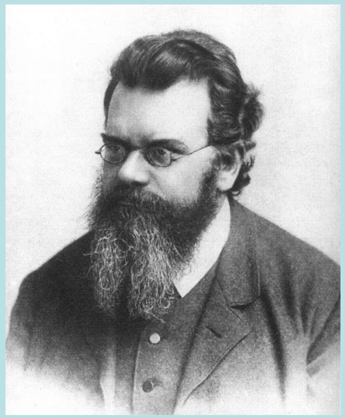
但兩者是成正比嗎？



$$\Delta S \equiv \frac{Q}{T} = \frac{Q_1 + Q_2}{T} = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

如果考慮一個系統由兩個子系統組成，則總熵等於個別熵的和： $S = S_1 + S_2$

根據機率論，總 Multiplicity 則是個別 Multiplicity 的乘績： $W = W_1 \cdot W_2$

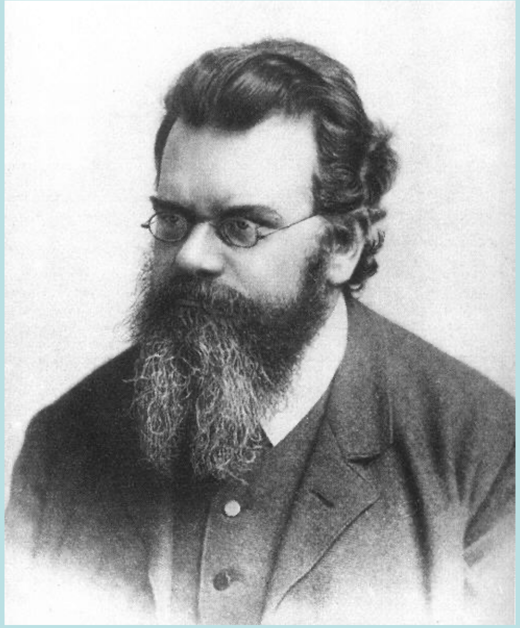


因此最自然的假設是熵為 Multiplicity W 的對數：

$$S = k \ln W$$

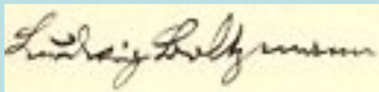
k是一個常數，稱為Boltzmann常數。$\sim R/N_A$。

統計力學之父Ludwig Boltzmann (1844-1906)



Ludwig Boltzmann

(1844-1906) 奧地利

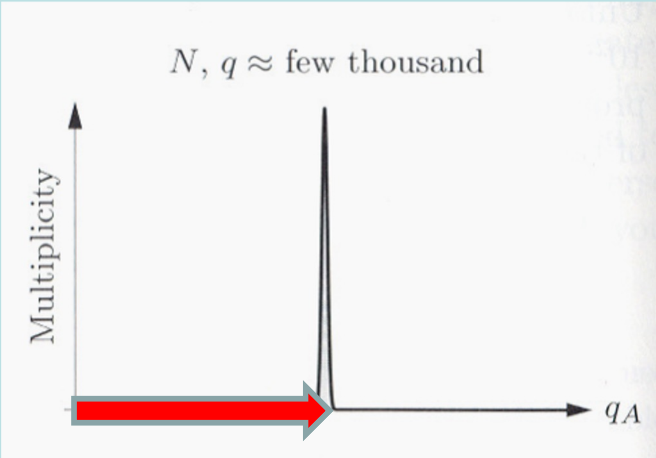


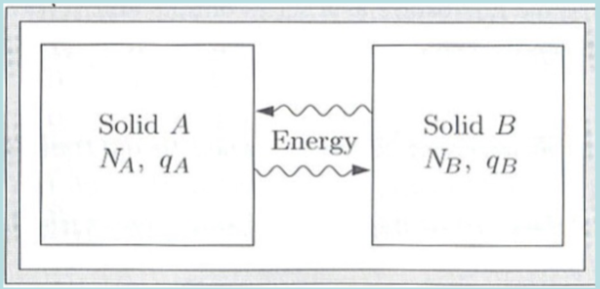
$$S = k \ln W$$

一個巨觀狀態的熵是多樣性的度量。

而多樣性就是度量這個Macrostate對應多少Microstate，可供微觀變化。

兩塊固體接觸，熱量由高溫流向低溫的過程可以描述如下：





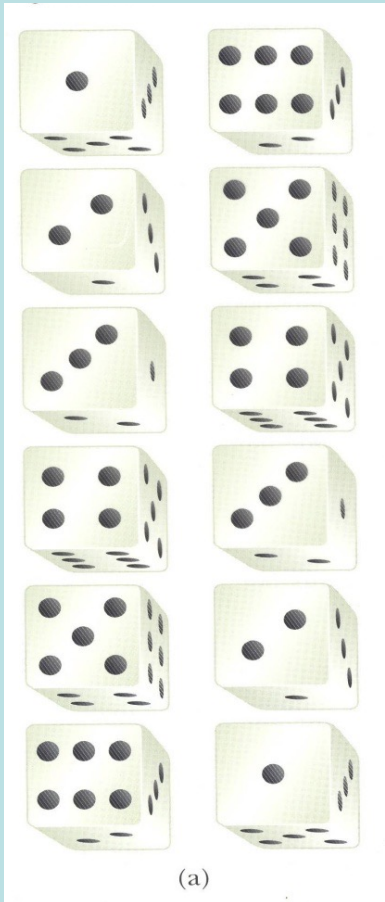
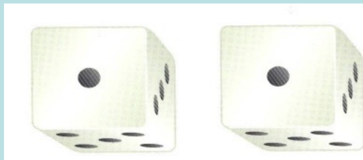
由 $q_A =\ 0$ 的狀態開始，能量的交換會自發地到達 Most Probable State，此平衡態對應最大多重度W ，在無人干預的自發過程，W顯然是增加的。

孤立系統的熱過程自然地自發地會傾向增加多重度（不減少），

$W \leftrightarrow S$

這解釋了熱力學第二定律，熱作用傾向熵的增加，

熵的增加即機率增加，在機率的趨勢帶動下，此過程是不可逆的。

Macrostate	Multiplicity	Microstate
7 點	$W = 6$	
2 點	$W = 1$	

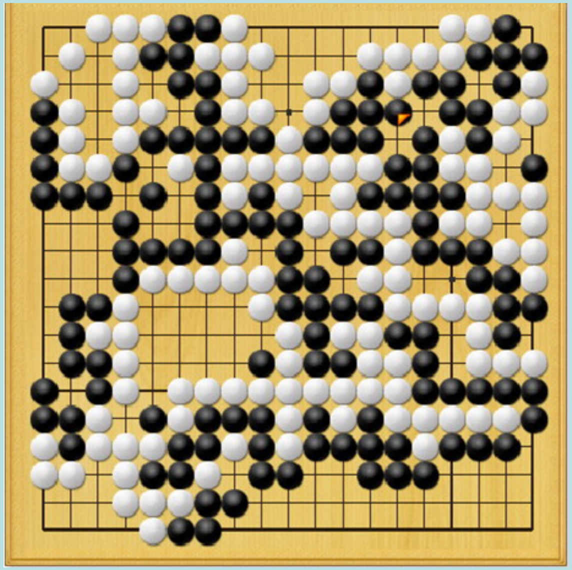
一個多重度越大的 Macrostate 有越多的 Microstates 可供變換，

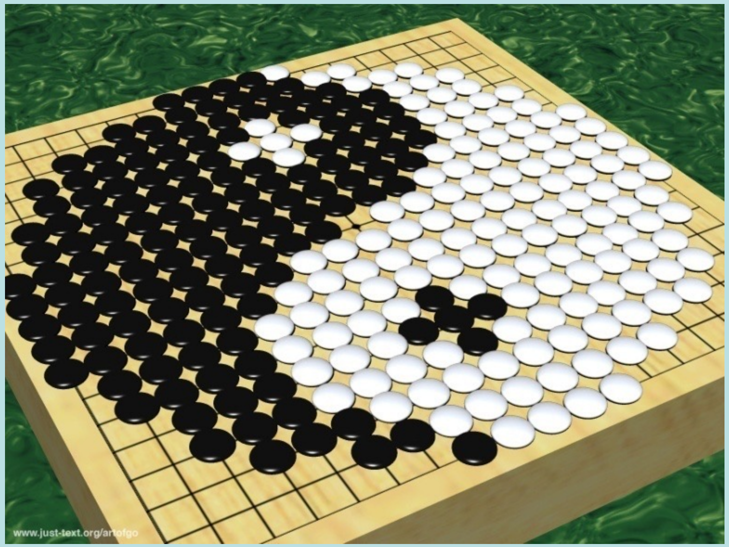
自由度越大，亂度越大，在這個意義上，多重度及熵就是狀態的亂度的度量！

1967
DEPT. OF ENTROPY

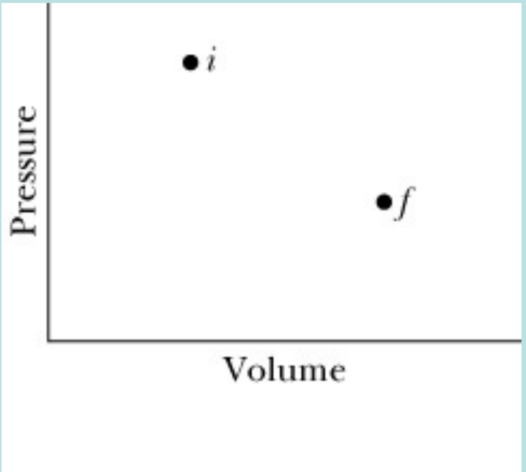
熵的增加即是亂度的增加

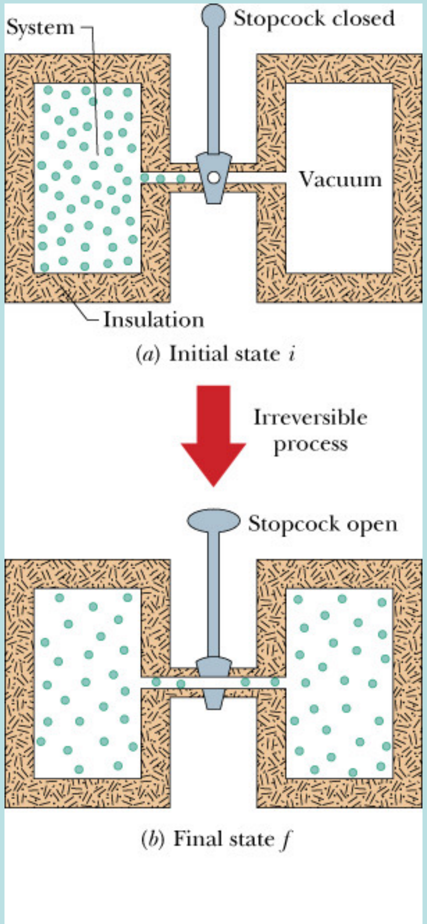
在自發的情況下，亂度只能增加！





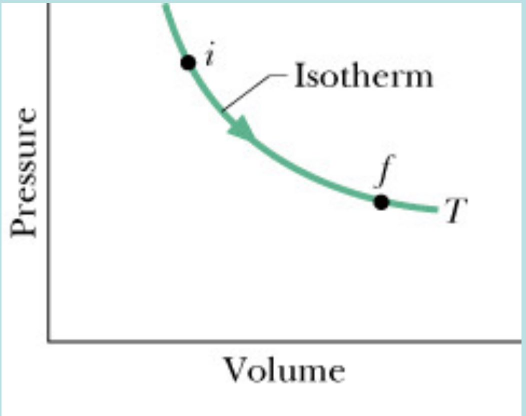
自由擴散





$$\Delta S = nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) > 0$$

因此自由擴散會自發發生，且不可逆。



自由擴散前後狀態位於同一等溫線上

前後熵差即可透過想像的等溫可逆過程所計算出來。

$S = k\ln W$　　利用新公式計算理想氣體的熵隨體積的變化（定內能）

體積為 V 的氣體，微觀來看，每一個氣體分子可以位於 V 中的任一個地方

將空間切為體積為 a 的立方塊，則一個氣體分子在空間中可選擇的狀態數為

$$W_{1V} = \frac{V}{a}$$

那麼 N 個分子的總 Multiplicity

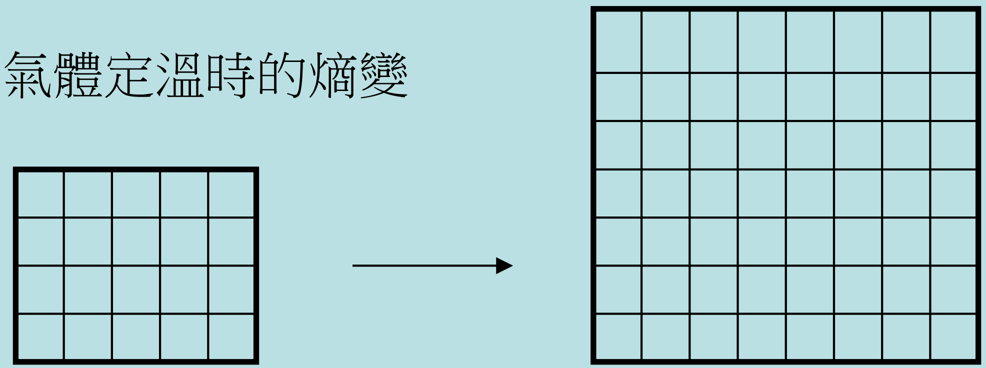
$$W_V = W_{1V}^N = \left(\frac{V}{a}\right)^N$$

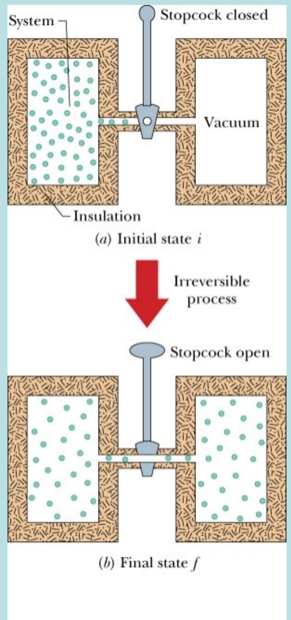
$$S = k\ln W_V = k\ln\left(\frac{V}{a}\right)^N = Nk(\ln V - \ln a)$$

$$\Delta S = Nk\ln V_f - Nk\ln V_i = Nk\ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

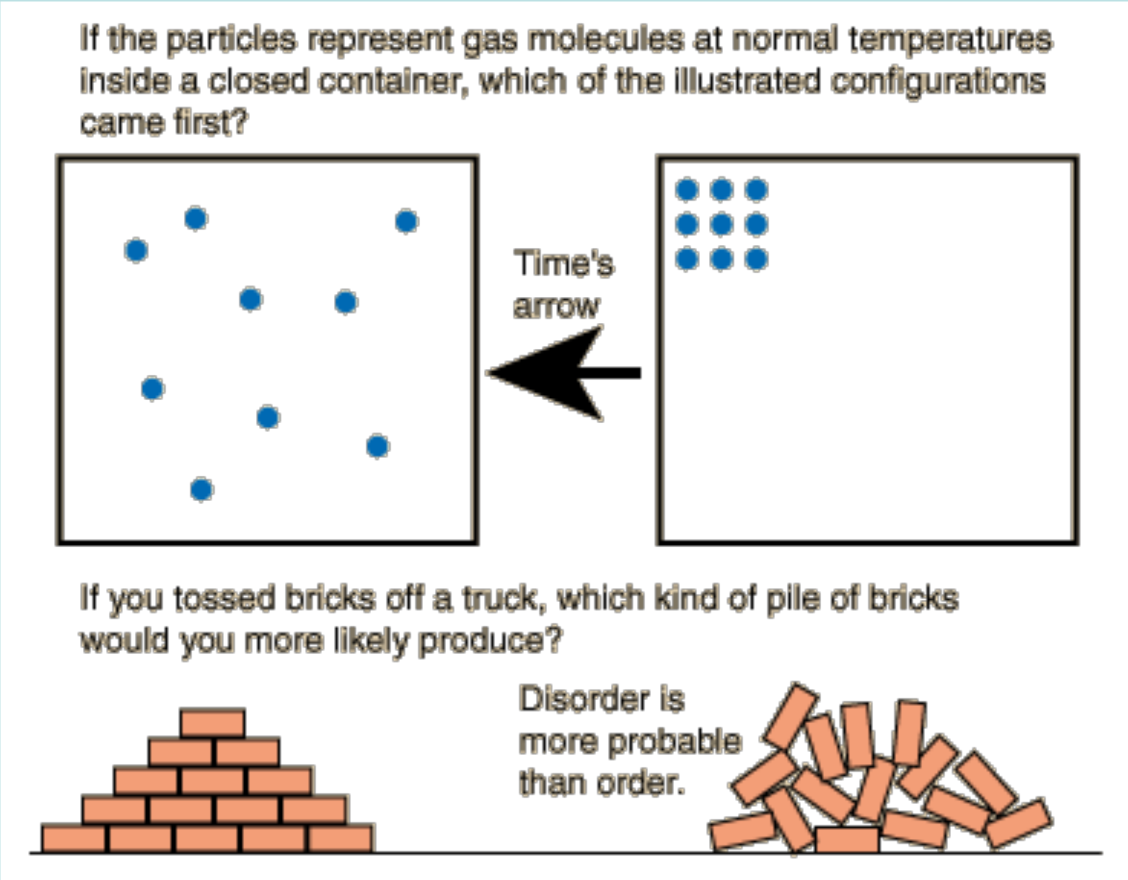
與 a 無關

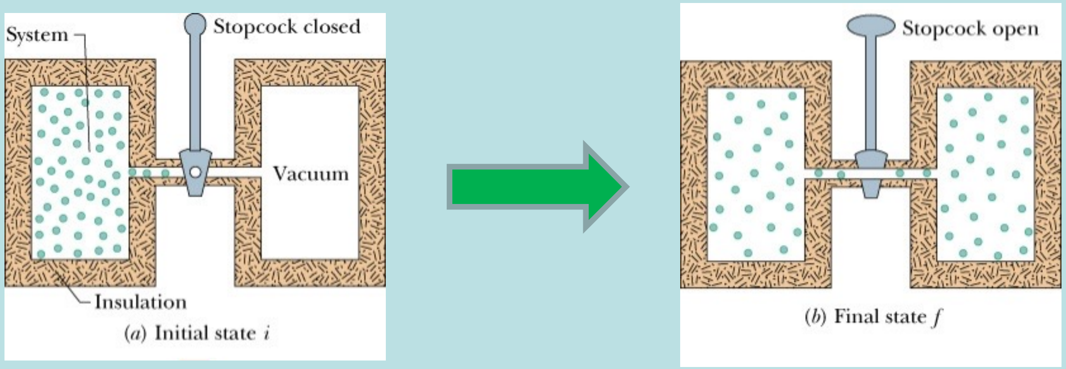
這正是理想氣體定溫時的熵變



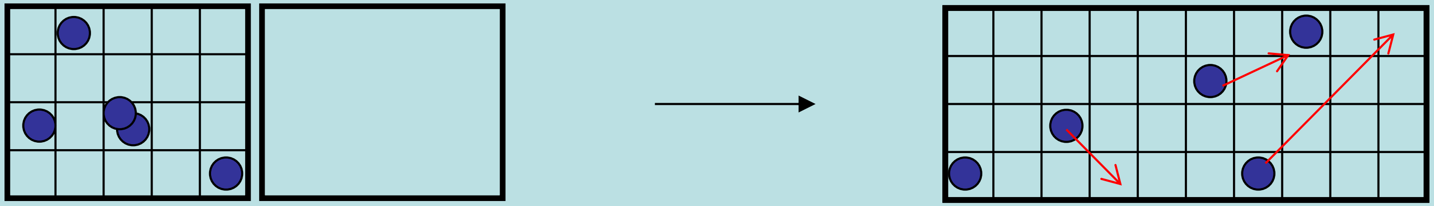


Entropy as disorder





而自發變化後的平衡態，多重度一定是遠多於變化前的平衡態。



由多重度極大的平衡態回到初始的多樣性較小的態不是不可能。

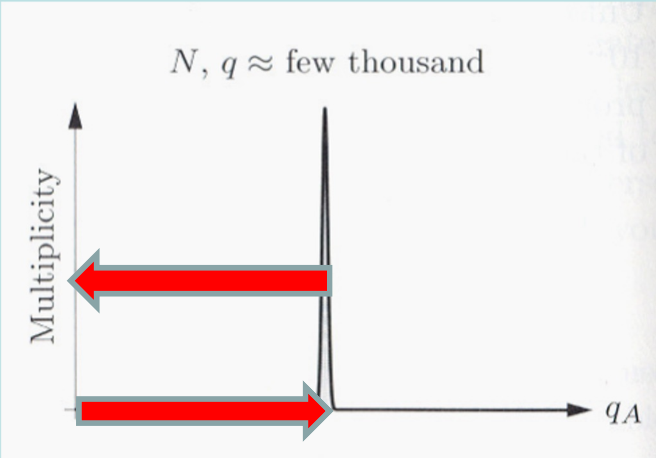
畢竟如果經過時間夠長後，所有的 Microstates都會發生一次。

只是 $P(\text{Macrostate}) \propto \Omega(\text{Macrostate})$ 你能觀察到它發生的機率實在太小。

而且稍縱即逝！

第二個結論：　熱的本質

是甚麼力量推動系統朝向平衡態演化？



推動熱作用的強大力量不是外來的強迫，

熱作用需要的，正是毫無阻礙、自發、隨意、混亂的作用造成能量交換。

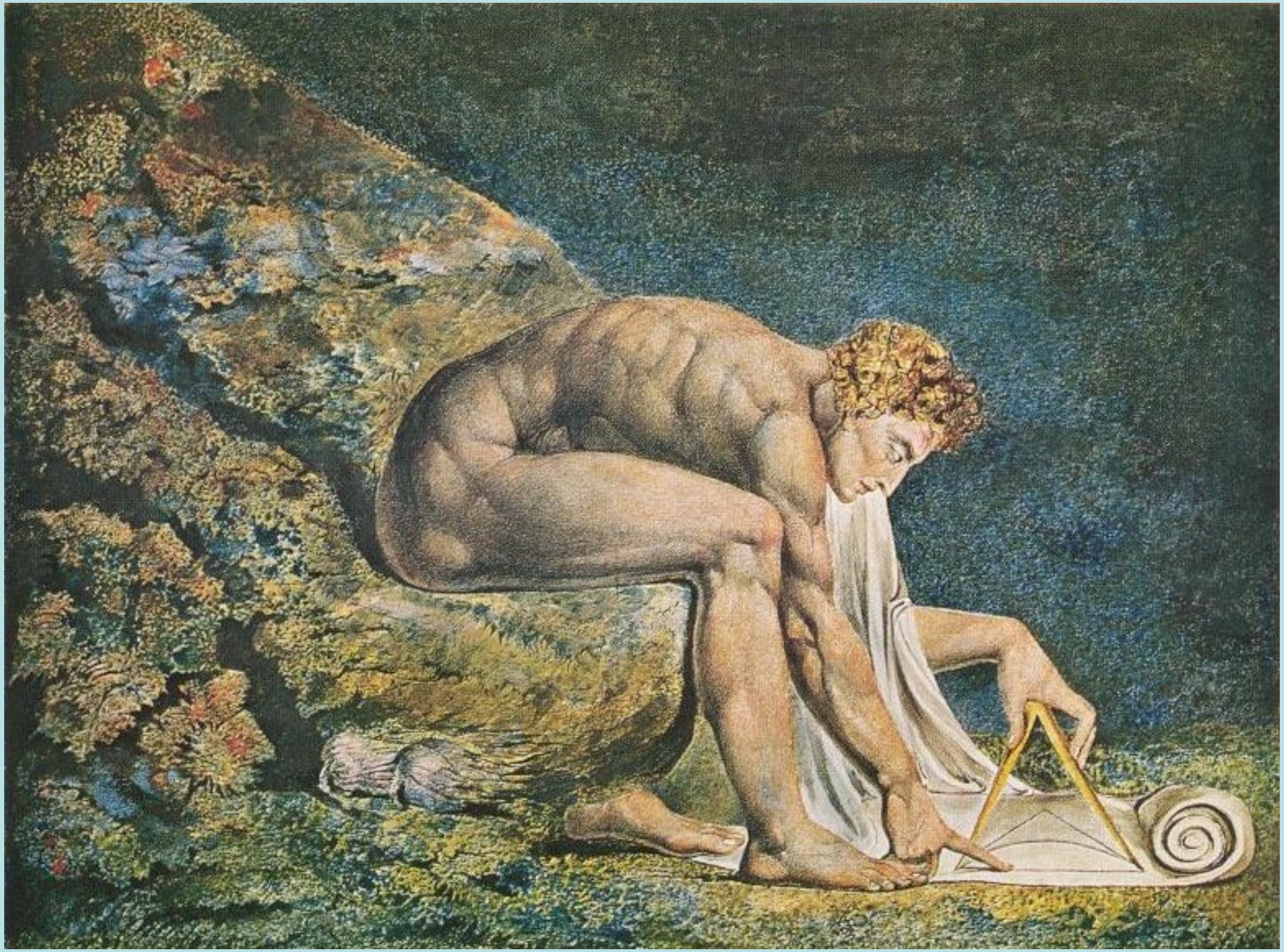
這樣隨意作用在大數 N 的情況會產生強大的統計或隨機力量！

因此強迫力是因為系統的自由度數目極度巨大。

極端一點說，熱的本質簡單自然到無需任何解釋。

只是丟銅板、擲骰子的統計結果。

God’s design is powerful, certain and elegant.

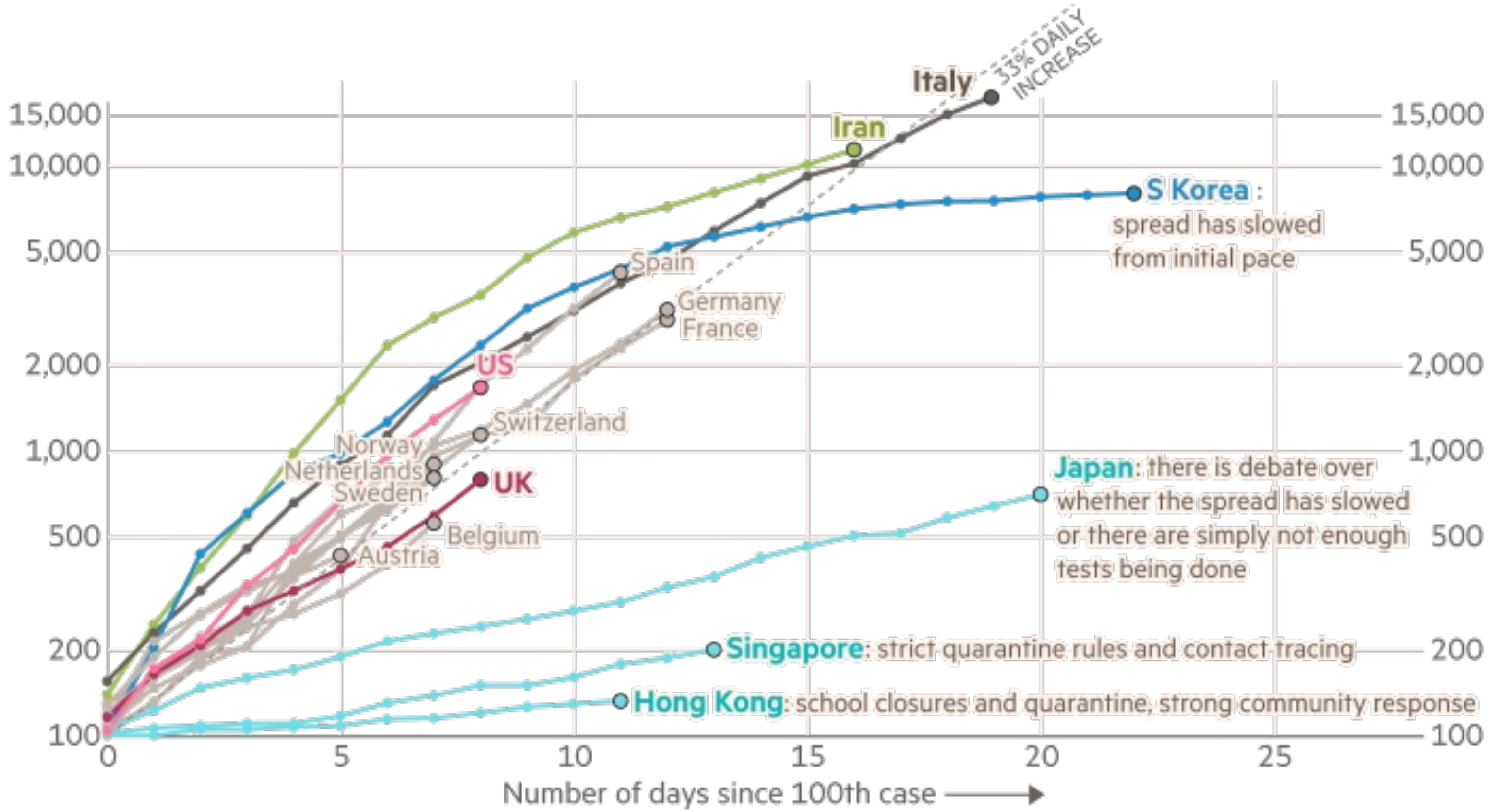


People's power is gigantic, chaotic but orderly

Big number's power is gigantic, chaotic but orderly

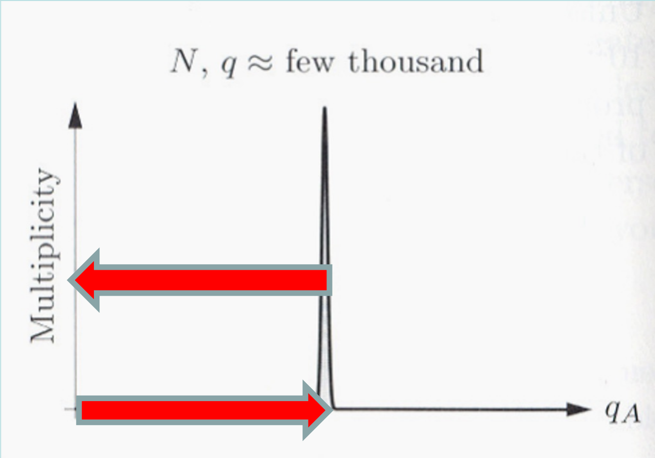
Country by country: how coronavirus case trajectories compare

Cumulative number of cases, by number of days since 100th case



FT graphic: John Burn-Murdoch / @jburnmurdoch

Sources: FT analysis of Johns Hopkins University, CSSE; FT research. Data updated March 13, 17:21 GMT



推動熱作用的是大數 N 的統計或隨機力量！自然到無需外力解釋。

但因此，熱物理的定律不是必然的，而只是統計上的極度可能。

由熵（多重度）較大的平衡態回到初始的熵較小的態$q_A = 0$不是不可能。

畢竟如果經過時間夠長後，所有的 Microstates都會發生一次。

只是 $P(\text{macrostate}) \propto W(\text{macrostate})$

你能觀察到它發生的機率實在太小。

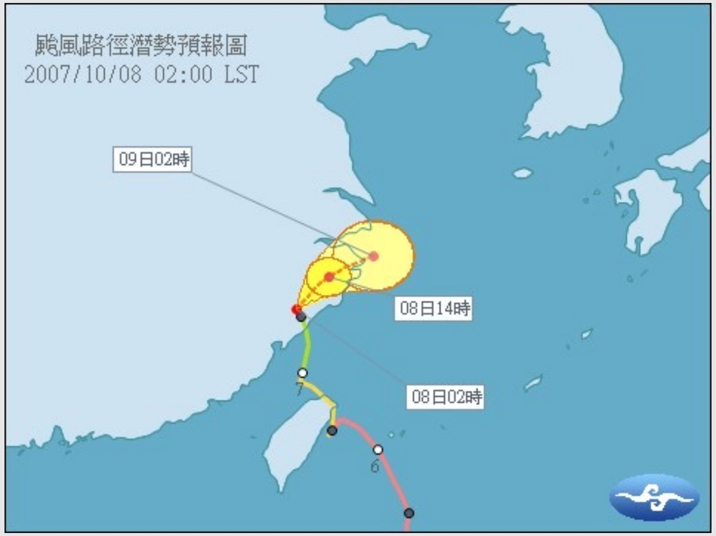
力學的運動方程式對未來的系統的軌跡是完全機械式的確定

牛頓定律給定運動方程式Equation of Motion，加上給定的起使條件(起始位置與速度），便能決定此系統未來任一時間的狀態！

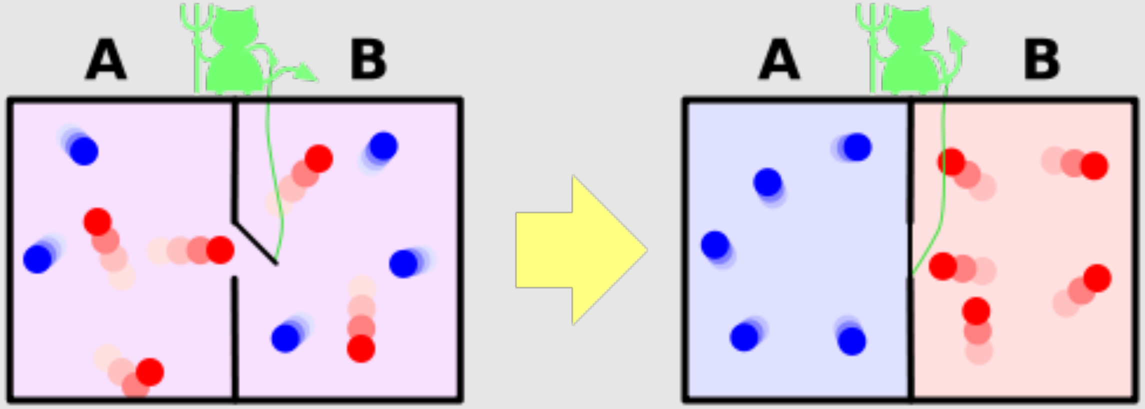
$$F_x(x,y,z,v_x,v_y,v_z....)=m\frac{d^2x}{dt^2}$$

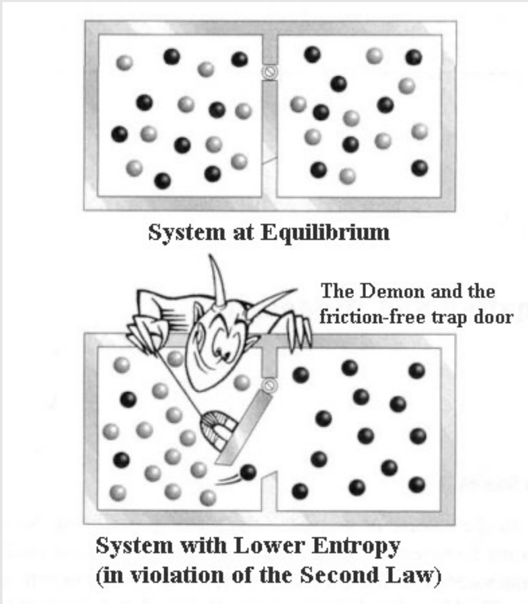
$$F_y(x,y,z,v_x,v_y,v_z....)=m\frac{d^2y}{dt^2}$$

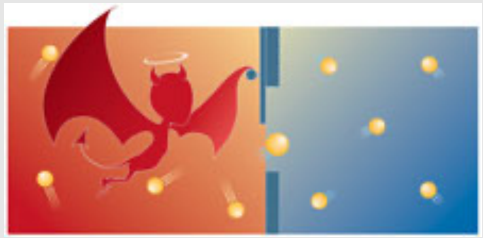
$$F_z(x,y,z,v_x,v_y,v_z....)=m\frac{d^2z}{dt^2}$$



Maxwell’s demon

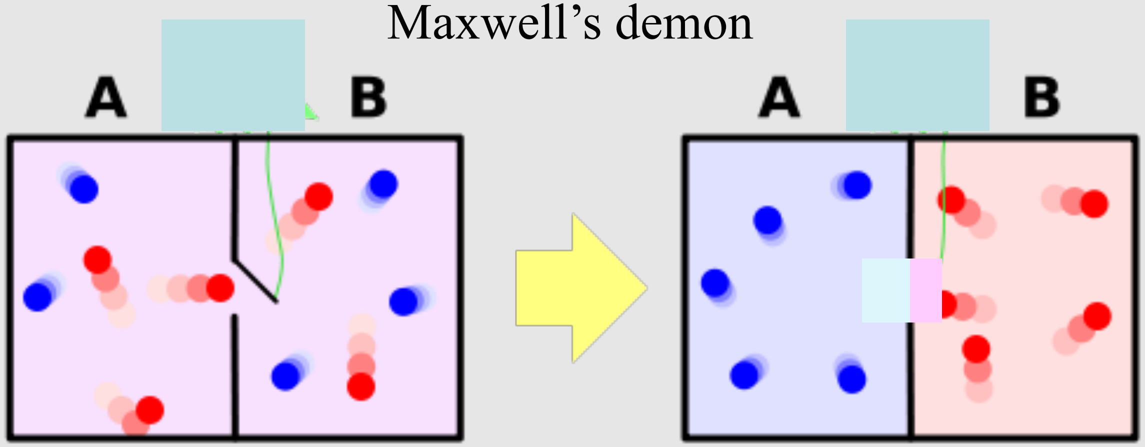






Demon只讓快的分子進到右邊，慢的分子進到左邊，
久而久之，右邊就比左邊愈來愈熱，違反熱力學第二定律。

Maxwell's demon

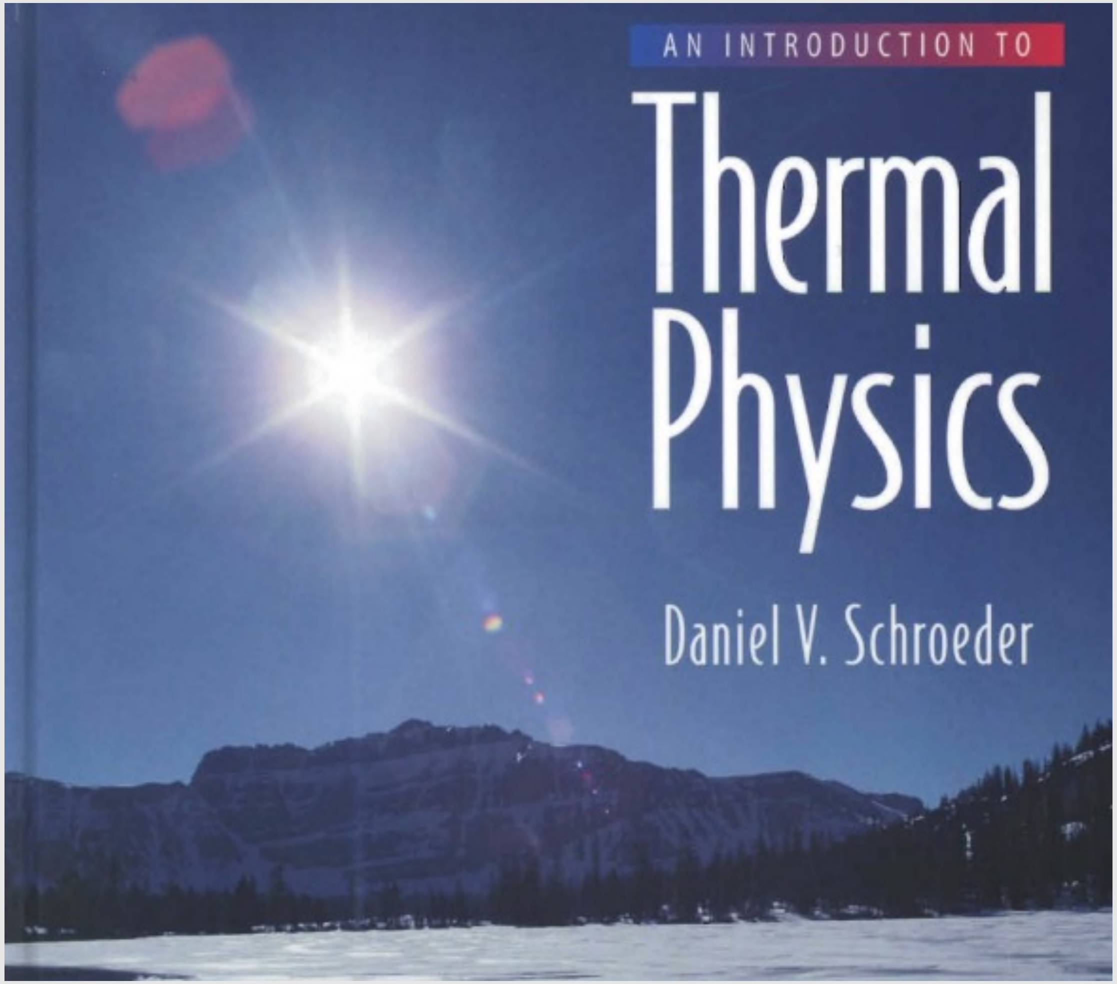


"call him no more a demon but a valve"

如果中間只是一個開口，在氣體分子的混亂運動中，的確有一個可能------雖然是十分渺茫的可能，上述的情形會發生，此時第二定律將被違反，微觀來說，沒有任何自然定律可以禁止。

熱力學第二定律的違反，只是在統計上實在罕見，原則上並沒有問題。微觀並沒有絕對的第二定律。

"the second law of thermodynamics has only a statistical certainty"
Maxwell 1867

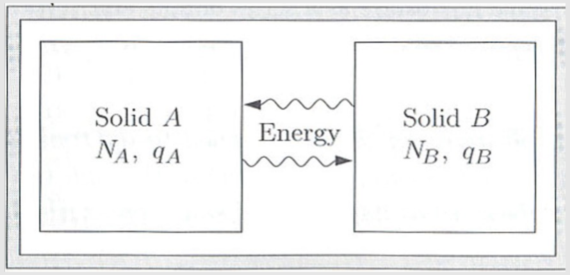


這些討論都可以定量地進行！

$S = k \ln W$

$\Delta S = \dfrac{Q}{T}$

微觀的定義與過去巨觀的定義一致嗎？



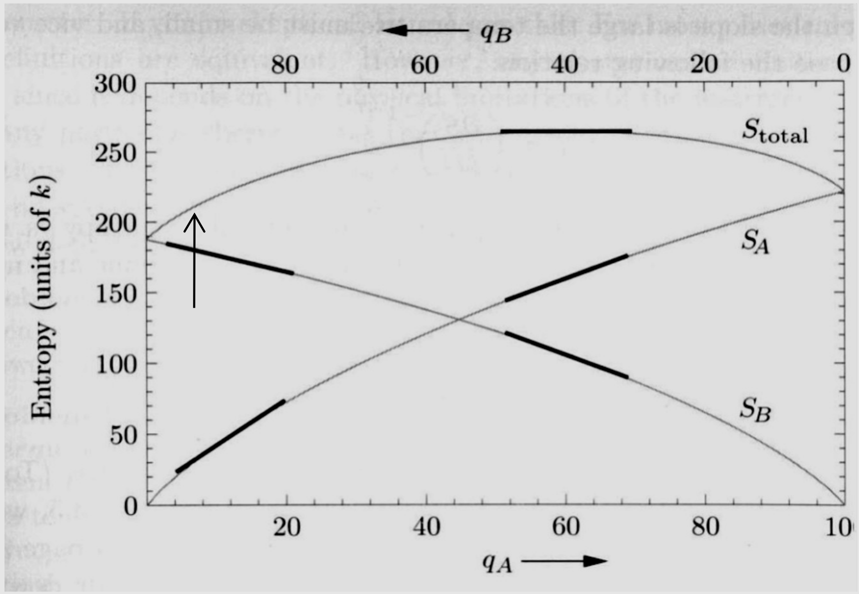
$S = k \ln W$　　$W = W_A \cdot W_B$

W_A及S_A隨q_A而增加， 但W_B及S_B隨q_A而減少。

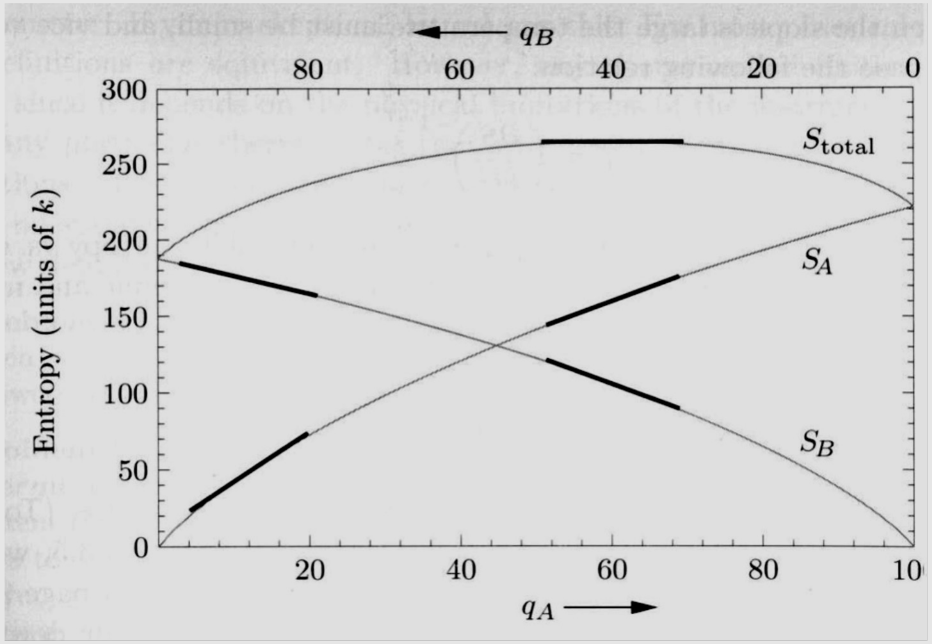
如下圖，W_{total}及S_{total}會隨q_A而先增加再減少。

Most Probable State (即平衡態) 即是W_{total}及S_{total} 的最大值處。

也就是S_{total}對 q 曲線的斜率為零處！



q_A	Ω_A	S_A/k	q_B	Ω_B	S_B/k	Ω_{total}	S_{total}/k
0	1	0	100	2.8×10^{81}	187.5	2.8×10^{81}	187.5
1	300	5.7	99	9.3×10^{80}	186.4	2.8×10^{83}	192.1
2	45150	10.7	98	3.1×10^{80}	185.3	1.4×10^{85}	196.0
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
11	5.3×10^{19}	45.4	89	1.1×10^{76}	175.1	5.9×10^{95}	220.5
12	1.4×10^{21}	48.7	88	3.4×10^{75}	173.9	4.7×10^{96}	222.6
13	3.3×10^{22}	51.9	87	1.0×10^{75}	172.7	3.5×10^{97}	224.6
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
59	2.2×10^{68}	157.4	41	3.1×10^{46}	107.0	6.8×10^{114}	264.4
60	1.3×10^{69}	159.1	40	5.3×10^{45}	105.5	6.9×10^{114}	264.4
61	7.7×10^{69}	160.9	39	8.8×10^{44}	103.5	6.8×10^{114}	264.4
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
100	1.7×10^{96}	221.6	0	1	0	1.7×10^{96}	221.6



平衡條件，熵最大：

也就是S_{total}對 q 曲線的斜率為零處！

$$\frac{dS_{\text{total}}}{dq_A} = \frac{dS_A}{dq_A} + \frac{dS_B}{dq_A} = 0$$

$$\frac{dS_A}{dq_A} = -\frac{dS_B}{dq_A} = \frac{dS_B}{dq_B}$$

$$\frac{dS_A}{dq_A} = \frac{dS_B}{dq_B}$$

因此，在平衡處，S_A對 q_A曲線的斜率$\frac{dS_A}{dq_A}$，與S_B對 q_B曲線的斜率$\frac{dS_B}{dq_B}$相等！

已知巨觀平衡時兩系統溫度相同： $T_A = T_B$

S對q曲線的斜率與該系統的溫度T直接相關！

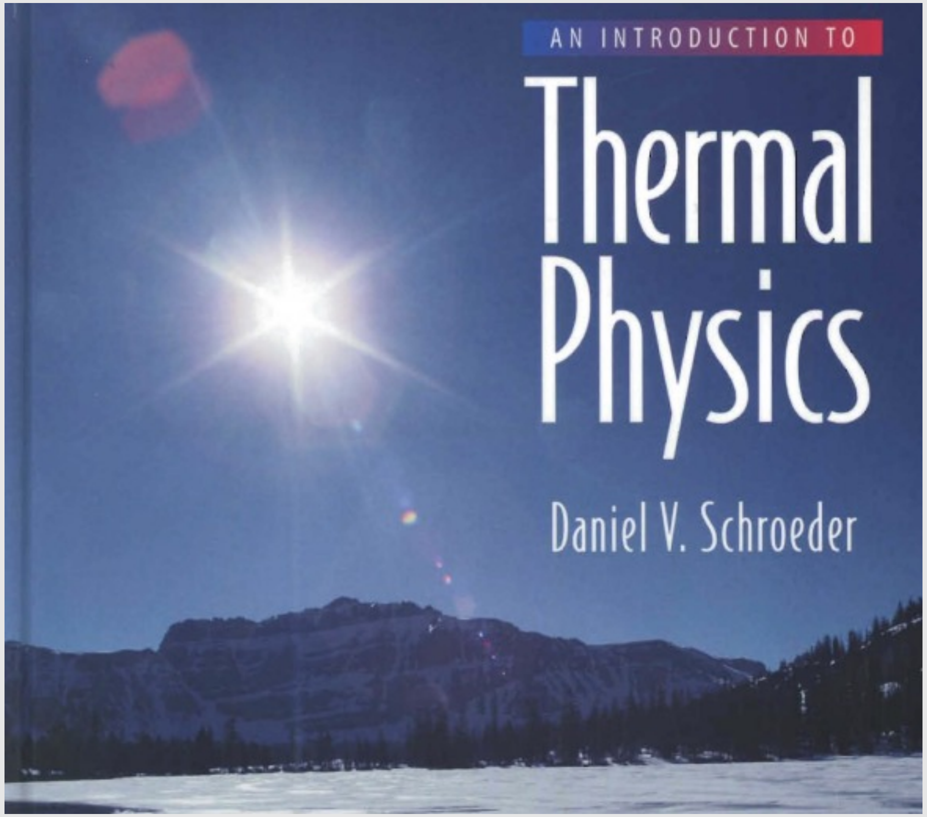
依單位，定溫度即此斜率的倒數：

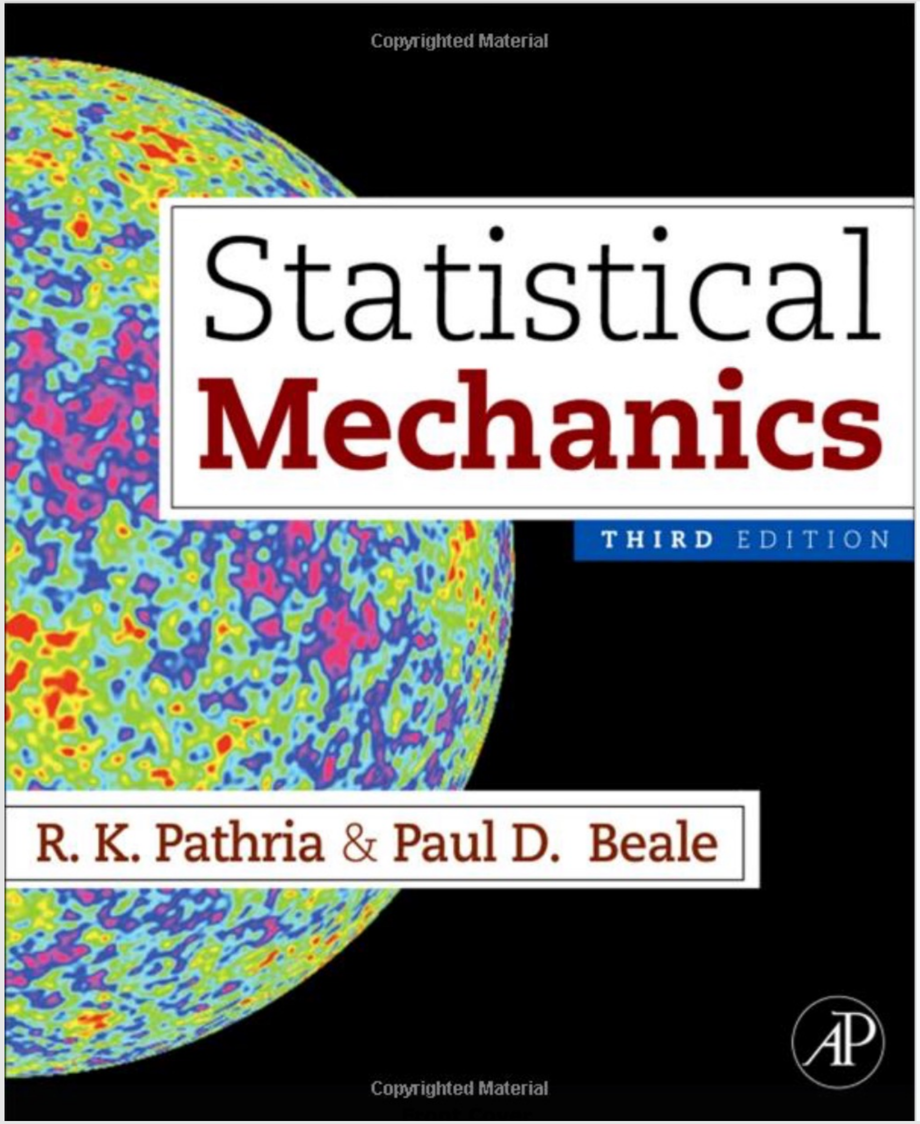
$$\frac{dS}{dE} \equiv \frac{1}{T}$$

$E \equiv q_A$ 於是溫度可以由熵及能量的關係導出！

$$\Delta S = \frac{\Delta E}{T} = \frac{Q}{T}$$

與過去巨觀的定義完全一致！


AN INTRODUCTION TO
Thermal Physics
Daniel V. Schroeder


Copyrighted Material
Statistical Mechanics
THIRD EDITION
R. K. Pathria & Paul D. Beale
AP
Copyrighted Material