

热力学中吉布斯熵的特色推导与理论计算

汪月琴, 曲忠伟

安徽理工大学力学与光电物理学院, 安徽 淮南

收稿日期: 2025年7月2日; 录用日期: 2025年8月20日; 发布日期: 2025年8月28日

摘 要

玻尔兹曼分布和吉布斯熵是统计物理的重要概念, 在热力学教学过程中导出统计熵的方法较多, 但抽象难理解。为了提供一种简短且易理解和掌握吉布斯熵的方法, 首先从统计力学假设出发, 推导出微观子系统的玻尔兹曼分布, 再计算一些统计量的导数, 通过对比经典的热力学方程, 从而导出吉布斯统计熵表达式。其次, 从微观到宏观两个视角, 以Si和SiC材料为例, 计算并讨论了不同压强、温度对吉布斯熵、自由能、德拜温度等的影响。

关键词

微观子系统, 统计假设, 玻尔兹曼分布, 吉布斯熵

The Characteristic Derivation and Theoretical Calculation of Gibbs Entropy in Thermodynamics

Yueqin Wang, Zhongwei Qu

School of Mechanics and Optoelectronic Physics, Anhui University of Science and Technology, Huainan Anhui

Received: Jul. 2nd, 2025; accepted: Aug. 20th, 2025; published: Aug. 28th, 2025

Abstract

Boltzmann distribution and Gibbs entropy are important concepts in statistical physics, and there are many methods for deriving statistical entropy in thermodynamic teaching process, but they are abstract and difficult to understand. In order to provide a concise and easy to understand method for mastering Gibbs entropy, a characteristic derivation is proposed from the fundamental postulate of statistical mechanics, deriving the Boltzmann distribution of microscopic subsystems, and then calculates the derivatives of some statistical variables. By comparing classical thermodynamic

equations, the Gibbs statistical entropy expression is derived. In addition, from micro to macro viewpoints, taking Si and SiC materials as examples, the effects of different pressures and temperatures on Gibbs entropy, free energy and Debye temperature are calculated and discussed.

Keywords

Microscopic Subsystems, Statistical Fundamental Postulate, Boltzmann Distribution, Gibbs Entropy

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

在统计物理中, 微观孤立系统的各量子态出现的概率在经典极限条件下满足玻尔兹曼分布, 通常是使用微正则系综和配分函数引入热力学的统计熵表达式 $S = -k \sum_{i=1}^{\omega} p_i \ln p_i$ 。在经典热力学与统计物理教材中

[1], 对上述表达式进行了推导说明和计算解析, 但由于推导过程相对比较抽象和复杂, 对物理专业本科生或研究生来说较难理解。因此, 提供一种简短且能让学生理解和掌握此表达式的本质显得尤为重要。

吉布斯熵表达式的主要教学困难在于如何从基本假设中推导出玻尔兹曼分布。推导玻尔兹曼分布的经典方法是通过寻找最有可能观测分布的量子态[2]-[4], 例如, 文献[2]是该推导方法的代表, 其论证简洁清晰, 具有相当的启发性, 但该方法在教学过程中存在以下几个问题: (1) 采用拉格朗日乘数法求解玻尔兹曼分布, 是假设条件极值一定存在的情形下的, 但如果条件极值不存在, 拉格朗日乘数法就不能使用; (2) 涉及的斯特林公式是前两项变形近似的结果, 忽略高阶项做模型近似不能保证结果的精度, 尤其在分析系统宏观粒子数较小的情况下, 会导致估算结果和实际的分布情况差距较大; (3) 玻尔兹曼分布公式中最大化的不是微观态数目或概率, 而是其对数, 即使是类似的成正比关系, 但其具有任意性, 会让学生产生疑惑。

吉布斯熵的概念不仅在统计物理中得到广泛应用, 而且已经扩展到了凝聚态物理、量子统计、工程热力学、物理化学等多个领域, 对于理解物质的相变以及热力学性质等有着重要作用[5]。例如, 在工程学中, 吉布斯熵可被用于能源工程和材料热科学等领域, 通过计算材料的吉布斯自由能、热容、熵等物理量, 描述系统在一定压强、温度下的相变行为和稳定性, 可以预测材料的力学性质和热传导性能等宏观性质, 为新材料的开发提供依据[6]。因此, 基于理解吉布斯熵的概念的微观意义及推导过程基础上, 还要深入掌握统计熵的宏观意义及在工程热力学中的应用。本文以半导体 Si 和 SiC 材料为例, 讨论了不同压力对吉布斯自由能、吉布斯熵、热容的影响, 对比分析了两种材料的压力与宏观性质的关系。

2. 基本假设

假定一个大的孤立系统有 N 个全同可分辨的近独立微观粒子, 将它分为 N 个子系统, 总能量为 E 。用整数 n 来表示子系统的独立量子态数, 第 n 个态的能量用 E_n 来表示, 其中 $n = 1, 2, 3, \dots, N$ 。

假设一: 系统的单粒子态能级是分立的, 任意一个能级 i 对应的每个微观粒子的能量为 ε_i , 通过能量的多重度来定义一个微观态 $\rightarrow (E_1, E_2, \dots, E_i, E_j, \dots, E_n)$, 由能量的有限可分辨和边界极值条件, 将可能能级写成离散的能量集合形式 $E_n \in (\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_i, \varepsilon_j, \dots, \varepsilon_\omega)$, 令 $\varepsilon_\omega = \omega \varepsilon$, ε 为可观测粒子交换能量的最小单

元。

假设二：系统量子态能量是动态变化的，每次可能从一个给定的微观状态过渡到另一个微观状态就交换一个能量单元 ε ，虽然基本跃迁从根本上是确定性的，但系统可以被分辨的微观状态是一个随机变量。

假设三：根据等概率原理，平衡状态下的孤立系统，每个可能的微观态出现的概率是相同的[7]。令量子态 i 和 j 的概率分别为 p_i 和 p_j ，满足拉普拉斯“不充分理由原则”下所有微观态具有相等的概率。

3. 玻尔兹曼分布

在基本跃迁过程中，子系统的能级存在涨落现象。子系统在能级为 i 的状态概率为 $P(E_i = \varepsilon_i) = p_i(\varepsilon_i)$ ，与其相距较远(设两者间无耦合)的另一个 n 状态的概率则为 $P(E_n = \varepsilon_n) = p_n(\varepsilon_n)$ 。若两个状态的能量和是 $\xi = E_i + E_n$ 。对于具有特定能量值 $\xi = x$ 的两个状态的概率为

$$P(\xi = x) = \sum_{i=1}^{\omega} p_i(\varepsilon_i) p_n(x - \varepsilon_i) \quad (1)$$

上式中子系统微观态 i 和 n 的能量为 ε_i 和 $x - \varepsilon_i$ ；由能量守恒限制条件，除去这两个微观态之外的其余 $N - 2$ 个微观态能量和应为一给定值 $E - \xi$ 。孤立系统的 Ω_N 个微观态具有相等的概率为 $1/\Omega_N$ ，则剩余 $N - 2$ 个独立微观态的概率为 $1/\Omega_{N-2}$ ，满足概率积的形式[8]：

$$\frac{1}{\Omega_N} = p_i(\varepsilon_i) p_n(x - \varepsilon_i) \frac{1}{\Omega_{N-2}} \quad (2)$$

基于微观粒子所处的能级不为零，且这两个独立微观态的概率是相同的，满足归一化条件，可得到

$$\begin{aligned} P(\xi = x) &= \omega p_i(\varepsilon_i) p_n(x - \varepsilon_i) \\ &= \omega p_i(x - \varepsilon_i) p_n(\varepsilon_i) \end{aligned} \quad (3)$$

因此，任意两个状态的 $p_i(\varepsilon_i)$ 、 $p_n(\varepsilon_n)$ 成比例关系[8]：

$$\frac{p_i(\varepsilon_i)}{p_n(\varepsilon_i)} = \frac{p_i(x - \varepsilon_i)}{p_n(x - \varepsilon_i)} \quad (4)$$

说明概率 $p_i(\varepsilon_i)$ 呈指数变化形式，令 $p_i(\varepsilon_i) = p_i \propto e^{-\beta \varepsilon_i}$ ， $e^{-\beta \varepsilon_i}$ 即为单重简并态的玻尔兹曼因数，此处未考虑归一化系数。当同一个能量对应几个状态(多重简并态)时，玻尔兹曼因数为 $J e^{-\beta \varepsilon_i}$ ，其中 J 是简并度。若将基态能量看作零，在温度较低时，玻尔兹曼因数是 1，则其它量子态的概率接近零。

考虑归一化系数，假设所有状态的归一化系数都是 $1/Z$ ，则有概率的归一化：

$$\sum_{i=1}^{\omega} p_i = \sum_{i=1}^{\omega} \frac{1}{Z} e^{-\beta \varepsilon_i} = 1 \quad (5)$$

则可定义所有微观态的玻尔兹曼因数的和为配分函数 Z ，看作归一化系数的倒数，

$$Z = \sum_{i=1}^{\omega} e^{-\beta \varepsilon_i} ; \quad p_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta \varepsilon_i} \quad (6)$$

可见，一个系统处于某种量子态的概率，是该状态的能量函数，能量较低的状态被占据的概率较高。

4. 吉布斯统计熵

从子系统能级的概率分布可以推导出一个封闭系统的一些附加状态量，内能是对其能量水平的数学期望：

$$U = \sum_{i=1}^{\omega} p_i \varepsilon_i \quad (7)$$

$$U = \frac{1}{Z} \sum_{i=1}^{\omega} \varepsilon_i e^{-\beta \varepsilon_i} = -\frac{1}{Z} \frac{dZ}{d\beta} = -\frac{d(\ln Z)}{d\beta} \quad (8)$$

在温度一定的条件下, 克劳修斯不等式为

$$dU - TdS = d(U - TS) \leq A \quad (9)$$

根据热力学势——霍姆赫兹自由能 $F = U - TS$, 又 $S = -\frac{dF}{dT}$, 上式可化简为

$$U = F + TS = F - T \frac{dF}{dT} = F + \frac{1}{T} \frac{dF}{d(1/T)} = \frac{d(F/T)}{d(1/T)} \quad (10)$$

若令 $\beta = 1/kT$, 配分函数和热力学概率分别为

$$Z = e^{-\frac{kF}{T}}; \quad p_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta \varepsilon_i} = e^{\frac{kF}{T} - \beta \varepsilon_i} \quad (11)$$

则量子态 i 的能级 ε_i 为

$$\varepsilon_i = \frac{1}{\beta T} (kF - T \ln p_i) = F - \frac{1}{\beta} \ln p_i \quad (12)$$

根据封闭系统的能量和, 将(12)式代入到(7)式可得到微观粒子的内能,

$$\begin{aligned} U &= \sum_{i=1}^{\omega} p_i \varepsilon_i = \sum_{i=1}^{\omega} p_i \left(F - \frac{1}{\beta} \ln p_i \right) \\ &= F - \sum_{i=1}^{\omega} kT p_i \ln p_i = F - T \sum_{i=1}^{\omega} k p_i \ln p_i \end{aligned} \quad (13)$$

因此, 统计热力学中的吉布斯熵统计表达式为

$$S = \sum_{i=1}^{\omega} k p_i \ln p_i \quad (14)$$

玻尔兹曼分布和吉布斯熵公式是假定孤立系统一切出现的微观状态是等概率的, 即由统计力学的基本假设导出的[9]。吉布斯熵清楚地表明了熵与概率的关系。这个假设对物理专业本科生或研究生来说是便于接受的, 其中推导过程中用到的指数变换和数学导数是学生易理解的简单数学原理和方法。

5. 吉布斯熵与压力、温度的关系

从上述的简化推到可以看出, 吉布斯熵在数学形式上具有一般性和简洁性。在统计力学中, 吉布斯熵可等价于体系在某种特定条件下的无序状态或混乱程度, 对于一个孤立体系, 其熵恒增加, 熵增加意味着系统可能的微观状态数的增加。在直观上熵增加就与系统的无序有着必然联系, 系统由有序转变为无序的过程是一种熵增过程。根据热力学的基本原理, 当系统无序性增加时, 压力和密度也会随着增加, 这是因为无序性的增加导致分子间的相互作用力加强。

因此, 吉布斯熵与温度、压力、密度等有关。一般情况下, 在恒定的温度下, 压力增加, 吉布斯熵减小; 在恒定的压强下, 温度升高, 吉布斯熵增加[10]。采用基于第一性原理计算了半导体 Si 和 SiC 的吉布斯熵随温度和压强的变化关系, 如图 1 所示。模拟计算采用 Materials Studio 2017 软件中的 CASTEP 软件包完成。采用局域密度近似 LDA, 交换相关效应选择的 CA-PZ 来处理, 离子势采用倒易空间的标准赝

势(Norm-conserving)来描述。几何优化的参数为: 截断能为 380 eV, 布里渊区 k 点选择为精度为 $3 \times 3 \times 3$, 收敛精度为 5.0×10^{-7} eV/atom, 选取 Si、C 的价电子组态分别为 $3s^23p^2$ 和 $2s^22p^2$ 。对于两种体系, 相同温度下, 随着压力的增加, 吉布斯熵逐渐减小, 与文献[10]结果一致。Si 体系的吉布斯熵在 0~20 GPa 压力下保持不变, 当压力增加到 30 GPa, 吉布斯熵呈现明显减小的趋势。当温度、压强为 1000 K、0 GPa 时, Si 的熵值为 147.7 J/(mol·K); 当 1000 K、30 GPa 时, 熵值减小为 131.2 J/(mol·K)。而对于 SiC 体系, 当压力从 0 GPa 增加到 30 GPa 时, 吉布斯熵缓慢减小。可以发现, 压力 20 GPa 和 30 GPa 时的吉布斯熵曲线完全相同。这说明压力对 SiC 的熵影响较小, 且达到一定压力(20 GPa)其熵值不再变化。熵变越小, 分子排列趋于有序化, 其化学性更为稳定, 因此碳化硅即使在高温下也具有很好的化学稳定性, 不易与一些化学物质发生反应。

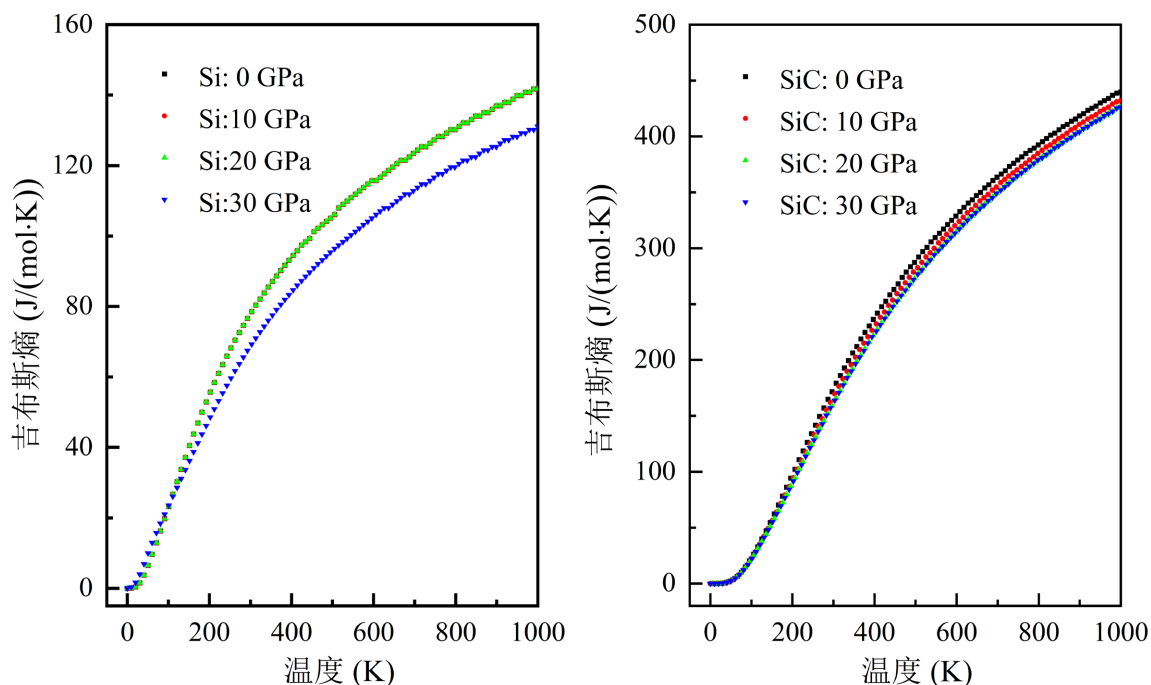


Figure 1. Gibbs entropy of Si and SiC under different pressures

图 1. 不同压力下的 Si、SiC 的吉布斯熵

热力学过程从一个状态到另一个状态的能量变化能有效反映出其进行的方向和限度。由最小吉布斯自由能原理, 在等压、等温的封闭体系中, 如果其非体积功为零, 则一切热力学宏观自发过程的吉布斯自由能总是减小的。在等温条件下, 压力对自由能的影响不可忽略。如图 2 所示, 以 Si 为例, 在相同的温度下, 当压力从 0 GPa 增加到 20 GPa 时, 自由能保持不变; 当压力增加到 30 GPa 时, 自由能明显增加。说明半导体 Si 材料中, 当压力增大时, Si 元素扩散的速率会对应减小。这是因为分子或原子间的间距被压缩, 它们之间的相互作用力增加了, 压力的增加使得原子运动受到更大的阻碍, 导致它们难以克服能量势垒进行迁移, 从而扩散速率减缓。对于 SiC 而言, 当压力从 0 GPa 增加到 20 GPa 时, 自由能逐渐增加, 继续增加压力, 不会改变系统的吉布斯自由能。对于不同的半导体体系, 压力对它们的影响机制是不同的。在热处理加工实验中为了很好地控制材料的微观结构, 对 Si 和 SiC 可分别采用 30 GPa 和 20 GPa 压力。此外, 压力的变化也会影响半导体扩散层的浓度以及杂质分布, 进而调控器件的性能。在半导体设计工艺中, 压力的控制是一个非常重要的参数。

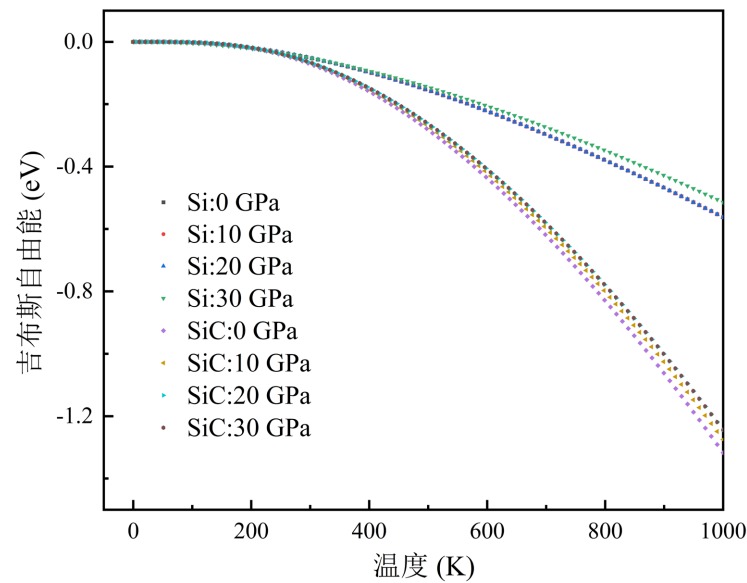


Figure 2. Gibbs free energy change under different pressures
图 2. 不同压力下吉布斯自由能变化

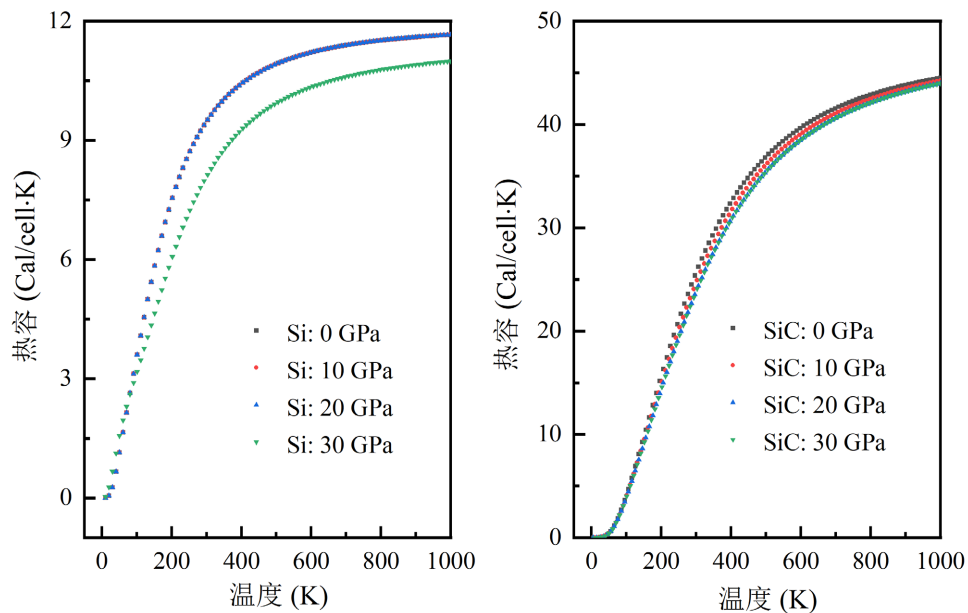


Figure 3. The effects of different pressures on the heat capacity of Si and SiC
图 3. 不同压力对 Si、SiC 热容的影响

在高压下, 半导体分子间的运动会受到限制, 分子间距减小, 相互作用加强, 因此压力也会对热容产生一定的影响。实验表明在相同的温度下, 压力越大热容越小。图 3 是不同压力下的 Si 与 SiC 半导体的热容随温度的变化曲线。可以看出, 它们的热容随温度的升高而增大, 与文献[11][12]结果一致。在低温时, 由于准谐近似作用热容随温度变化较快; 在高温时, 由于非谐效应导致热容逐渐趋于稳定值, 体现为固体的共同性质。相同的温度条件下, 压力的变化对 Si 半导体的热容影响与压力的大小有关, 如在低压下(<20 GPa), 热容不随压力改变而改变, 但在高压下, 热容明显减小。例如, 在温度为 1000 K 时, 当压力从 0 GPa 增加到 30 GPa, Si 的热容从 12.2 J/(mol·K)减小到 11.4 J/(mol·K)。对于半导体 SiC, 在不

同的温度下, 热容随着压力的增大而略微有所减小。当温度为 1000 K 时, 当压力从 0 GPa 增加到 30 GPa, 热容仅仅从 46.4 J/(mol·K) 减小到 45.9 J/(mol·K), 相对 Si 而言变化不明显。理论计算得到 SiC 的热容值与杜隆 - 珀经典极限值 49.9 J/(mol·K) 存在一定的偏差, 主要是由于分析温度的最大值低于 SiC 的德拜温度所致。压力的降低或温度的升高都可以增加 Si 或 SiC 的热容, 但是压力变化对热容的影响比温度要小。

SiC 半导体在反应动力学方面具有优越的高温特性, 因此具有很高的德拜温度(1200-1430K), 使得 SiC 材料对于各种外界作用的表现出良好的稳定性。因此分析 SiC 材料的德拜温度随温度、压力的变化关系, 对其研究其热输运特性有着重要作用。图 4 给出了 SiC 材料在压力 0~30 GPa、温度 0~1000 K 下德拜温度变化曲线。可以看出, 德拜温度随着温度的增加, 呈现先减小后增大的趋势, 最后达到一个极限值。

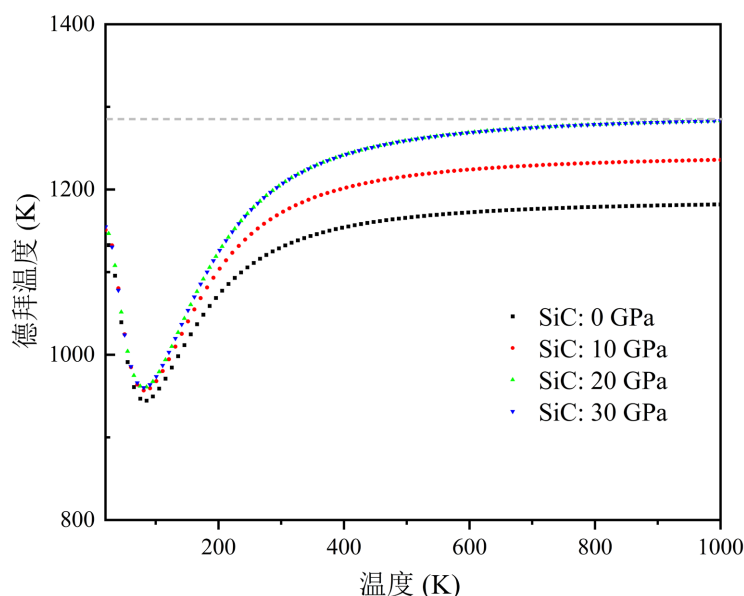


Figure 4. The influence of pressure on the Debye temperature of SiC
图 4. 压力对 SiC 德拜温度的影响

在 0 GPa 压力时, 德拜温度最低值为 944.5 K, 最高值达到 1181.9 K。与常压下实验相比, SiC 在 0 GPa 下的德拜温度最大值略低于实验值 1200~1430 K, 这是由于压力增加会导致德拜温度升高。在低温下, 德拜温度最小值随着压力的增加而缓慢增加。在高温时, 若保持温度不变, 则德拜温度随压力增加而逐渐增加, 当压力增加到 20~30 GPa, 德拜温度不再变化。在 1000 K、20 (或 30) GPa 时, 德拜温度为 1283.2 K。因此, SiC 材料具有良好导热性及高温抗性, 可广泛应用于高温、高压极端条件下的导热材料中。

6. 结论

(1) 从基本假设出发, 根据系统的能量转换关系, 推导出平衡态下孤立系统的吉布斯熵表达式, 与经典热力学与统计物理教材的描述完全相同。利用此简短的推导方法, 可以很好地诠释统计熵的内涵, 避免了繁琐的数学公式推导, 非常有利于学生理解和计算。

(2) 基于第一性原理计算, 以 Si 和 SiC 为例, 对比分析并讨论了不同压力、温度对吉布斯熵、自由能、热容和德拜温度的影响。

(3) 从微观和宏观两个视角, 基于理解吉布斯熵的概念的微观意义及推导过程基础上, 计算分析了吉布斯熵的宏观意义及在工程热力学中的应用。

基金项目

新时代育人质量工程项目——研究生教育教学改革研究项目(项目编号: 2024jyxxggyjY177); 安徽省省级质量工程项目线下一流课程——热学(项目编号: 2023xxkc142); 安徽省省级质量工程项目大中小课程思政一体化示范课程——大学物理(项目编号: 2023dzxkc010)。

参考文献

- [1] 汪志诚. 热力学与统计物理学[M]. 第六版. 北京: 高等教育出版社, 2019: 45-51.
- [2] McDowell, S.A.C. (1999) A Simple Derivation of the Boltzmann Distribution. *Journal of Chemical Education*, **76**, 1393-1394. <https://doi.org/10.1021/ed076p1393>
- [3] 陈凌蛟, 侯吉旋. 玻尔兹曼分布的严格推导[J]. 大学物理, 2015, 34(3): 60-65:61.
- [4] 冯仕猛. 热学中统计熵的一种理论解析[J]. 物理与工程, 2021, 31(3): 33-35.
- [5] Evans, D.J., Searles, D.J. and Williams, S.R. (2016) A Derivation of the Gibbs Equation and the Determination of Change in Gibbs Entropy from Calorimetry. *Australian Journal of Chemistry*, **69**, Article No. 1413. <https://doi.org/10.1071/ch16447>
- [6] Zhang, Y. and Li, R. (2020) New Advances in High-Entropy Alloys. *Entropy*, **22**, Article No. 1158. <https://doi.org/10.3390/e22101158>
- [7] Linder, B. (2005) Principles of Statistical Mechanics. John Wiley & Sons, Inc., 611.
- [8] Evans, D.J., Searles, D.J. and Williams, S.R. (2009) Simple Mathematical Proof of Boltzmann's Equal a Priori Probability Hypothesis. *Diffusion Fundamentals*, **11**, Article No. 57. <https://doi.org/10.62721/diffusion-fundamentals.11.509>
- [9] Baldovin, M., Gradenigo, G., Vulpiani, A. and Zanghi, N. (2025) On the Foundations of Statistical Mechanics. *Physics Reports*, **1132**, 1-79. <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2025.05.003>
- [10] Fan, T., Liu, W., Ruan, Z., Cao, Y., Ye, T., Liu, J., *et al.* (2022) First-Principles Investigation of Effects of Defects on the Physical Properties of 3C-SiC under High Temperatures and Pressures. *Journal of Materials Research and Technology*, **20**, 3633-3645. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.08.017>
- [11] 柳福提, 程晓洪, 张淑华. 高压下 3C-SiC 的电子结构、弹性与热力学性质[J]. 山东大学学报(理学版), 2013, 48(3): 13-18.
- [12] Funaki, T., Balda, J.C., Junghans, J., Kashyap, A.S., Mantooth, H.A., Barlow, F., *et al.* (2007) Power Conversion with Sic Devices at Extremely High Ambient Temperatures. *IEEE Transactions on Power Electronics*, **22**, 1321-1329. <https://doi.org/10.1109/tpel.2007.900561>