

# 谈谈熵的概念

何志巍 王家慧 金仲辉

## 一、“熵”字的来源

熵这个物理学名词是由克劳修斯创造出来的，熵的英文名为 entropy。这个词由字头 en 和字尾 tropy 构成。En 表示与 energy 具有类似的形式，tropy 表示转变的意思。1925 年 5 月 25 日普朗克在我国东南大学作学术报告，我国物理学家老前辈胡刚复教授首次将 entropy 翻译成“熵”。熵表示两个量（热量 Q 和温度 T）相除称为商，加“火”字旁表示它为热学量。

胡刚复教授（1892~1966）于 1909 年入哈佛大学，1913 年毕业，1918 年获得博士学位，先后在东南大学、浙江大学、交通大学等校任教。1952 年受聘南开大学教授。我国著名物理学家吴有训、严济慈、钱临昭等都是他的学生。

## 二、“熵”概念的来源

我们知道，为了定量表述热力学第零定律（即热平衡规律）建立了温度的概念；为了定量表述热力学第一定律，建立了内能的概念；与此类似，为了定量表述热力学第二定律，才建立了熵的概念。熵表示了物理过程的方向性的特征，物理过程的方向性用熵增加原理来表示。

熵的概念比较抽象，初次接触它，很难透彻了解。但熵的概念很重要，随着科技的发展，很多学科都引入了熵的概念，所以对于熵的学习也显得越来越重要，有人说，熵概念的重要性丝毫不亚于能量的概念。

1854 年克劳修斯在研究卡诺热机时，发表了一篇论文《论热的动力理论的第二原理的另一形式》，提出了熵的概念。根据卡诺定理，对于任意可逆循环，有

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0. \quad (1)$$

上式称为克劳修斯等式，这个等式表明存在着一个状态函数，称此状态函数为熵（S）。在可逆过程中，有

$$dS = \frac{dQ}{T}, \quad (2)$$

或 
$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T}. \quad (3)$$

上式定义了两个状态间的熵差。为了完全确定某状态熵的数值，需要确定一个参考态，并规定其熵值，犹如我们在重力场中确定一个物体的势能值，必须选择一个参考点的势能值。

熵和能量不同，它并不遵循任何守恒定律。

## 三、“熵”所遵循的规律

系统经过一个绝热过程后，熵永不减少，即

$$dS \geq \frac{dQ}{T}, \quad (4)$$

上式表明，如果绝热过程是可逆的，则  $dS = \frac{dQ}{T} = 0$ ；

如果绝热过程是不可逆的，则  $dS > 0$ 。由于孤立系必然是绝热的，因此熵增加原理也适用于孤立系统。

举两个例子。（1）一滴墨水滴到一杯静水中，墨水分子靠着扩散慢慢达到墨水分子在水中均匀分布。（2）一个鸡蛋在一定高度下落在碗中摔破。这两个例子都是讨论孤立系内发生的不可逆过程，因为无论我们等待多长时间，不可能出现在杯中均匀分布的墨水分子重新聚集成一滴墨水和碗中破碎的鸡蛋重新恢复成完整如初的鸡蛋。上述两个例子都是熵值增大的过程，也是状态由有序变成无序的过程。原来一滴墨水分子都是聚集在杯中某处，墨水分子排列非常有序，待最后扩散至杯中均匀分布就成为最无序的分布了。原来未破的鸡蛋组成很有序，蛋黄、蛋清和蛋壳依次序由内至外排序，而鸡蛋一经摔破，蛋黄、蛋清和蛋壳的有序排列被破坏成无序的排列。所以，我们可以说，孤立系内的不可逆过程是熵由小变大的过程，也就是系统状态由有序变成无序的过程。

再举一个例子。讨论一个绝热盒子内的六个全同分子（a、b、c、d、e、f）在盒内等体积的左、右室内分布问题，如图 1 所示，如

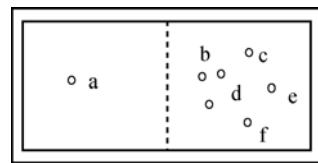


图 1

果 a 分子在左室，其他五个分子在右室的状态与 c 分子在左室，其他五个分子在右室。我们认为这两种状态是相同的。根据概率论，左室有  $n_1$  个分

子, 右室有  $n_2$  个分子, 右室的状态数  $W$  由下式决定

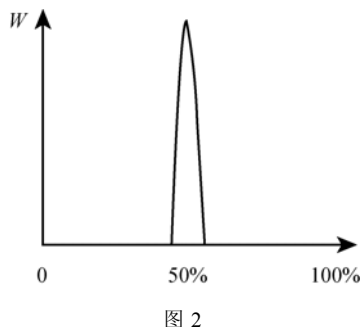
$$W = \frac{N!}{n_1!n_2!}, \quad (5)$$

其中  $N=n_1+n_2$ , 由讨论条件  $N=6$ , 表 1 列出了计算结果。

表 1

左室 ( $n_1$ )	右室 ( $n_2$ )	微观状态数
6	0	1
5	1	6
4	2	15
3	3	20
2	4	15
1	5	6
0	6	1

一个实际的宏观系统,  $N$  是极大的, 具有  $\sim 10^{23}$  的数量级。如果  $N$  很大, 则左室内分子所占总分子数的百分比如图 2 所示。图 2 说明, 对于一个宏观系统, 在平衡态下, 盒内的分子实际上是均匀分布的, 处于最无序的状态, 即熵值最大的状态。



#### 四、“熵”与热力学第二定律的关系

热力学第二定律实质上是讨论过程方向性的问题。所以该定律可以有多种表述方式, 在大学基础物理学教材中, 基本上有两种表述方法, 即开尔文表述和克劳修斯表述。

1. 开尔文表述: 不可能从单一热源吸热使之完全转化成有用功而不产生其他影响。

开尔文表述实际上说明了功热转化的不可逆性。例如我们用一块木头贴着桌面往返运动, 克服木块与桌面间摩擦力所做的功, 可以 100% 转换成热量。这是一个有序的机械运动成更无序的分子运动结果, 也是熵值由小变大的增加过程。那么, 我们是否可以期待它的逆过程产生呢? 即期待木块和桌面恢复到原状态, 木块自发作往返运动? 这显然是不可能发生的过程。因为熵值大的无序度高的分子热运动不可能自发转换成一个熵值小的有序地机械运动。

还如, 若从单一热源吸热使之完全转换成有用功, 而不产生其他影响成为可能的话, 那么海洋中的船只仅仅吸取海水的能量就可航行了。显然, 这也是不可能的。

2. 克劳修斯表述: 不可能把热量从低温物体传向高温物体而不引起其他影响。

可以举一个例子来说明克劳修斯表述。图 3 为一个内含空气的玻璃棒, 它的初始状态是 A 端温度  $T_A$  高, B 端温度  $T_B$  低。随着时间的推移, 有热量从 A 端传至 B 端, 最后达到整根玻璃棒处于同一温度。这是玻璃棒内

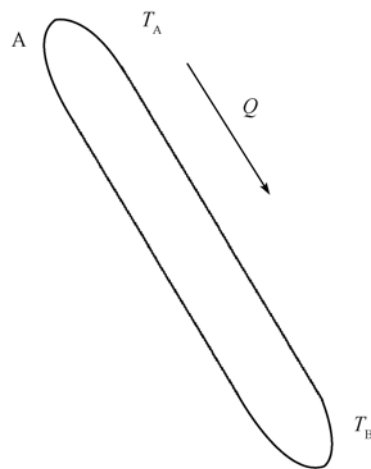


图 3

空气分子从一个有序状态(能量大的分子位于 A 端, 能量低的分子为与 B 端)自发转向一个无序状态(棒内分子能量均匀分布)的过程, 也就是熵值从小至大的过程, 它的逆过程是不可能自发产生的。如果逆过程存在, 则必须对冰箱做功, 冰箱内物体就可自发冷冻起来。当然, 这是不可能有的现象。

#### 五、“熵”与微观状态数的关系

1877 年玻尔兹曼得出熵  $S$  和微观状态数  $W$  的关系为  $S \propto \ln W$ 。1900 年经过普朗克的研究得出下列关系式:

$$S = k \ln W,$$

式中  $k$  为玻尔兹曼常数, 上式称为玻尔兹曼关系式。现对这个关系式做下列说明:

1.  $S$  是一个宏观量,  $W$  是一个微观状态数。玻尔兹曼将这两个量联系起来。我们上面曾说  $S$  的大小可粗略看作系统无序度的一个量度, 就是根据玻尔兹曼关系式。

2. 我们在讨论一些问题时, 有时对系统的熵值并不知道, 但是仍然可用熵的变化来讨论过程的进行方向。例如, 我们可用熵的增加来判断孤立系自发变化的方向, 而平衡态就是任何对此状态的小偏离都不会引起熵进一步改变的状态。

3. 在  $S = k \ln W$  关系式中采用  $\ln W$  形式, 而不直

接用  $W$  形式有两个原因：(1) 对于一个实际的宏观系统来说， $W$  数太大，而用  $\ln W$  就小多了，例如可将  $10^{23}$  减小到  $\ln 10^{23}=53$ ；(2) 热力学系统中有二类物理量即广延量和强度量。广延量的数值与系统的边界有关，而强度量的数值与系统的边界无关。例如，两个相同的系统 A 和 B。如今将他们联合起来，形成一个两倍大的系统 A+B，则有

$$\text{内能 } E_{A+B}=E_A+E_B, \text{ 体积 } V_{A+B}=V_A+V_B,$$

$$\text{温度 } T_{A+B}=T_A=T_B, \text{ 压强 } P_{A+B}=P_A=P_B。$$

上述说明，系统的内能和体积都是广延量，而系统的温度和压强都是强度量。对于微观状态数  $W$ ，有

$$W_{A+B}=W_A \cdot W_B。 \quad (6)$$

上式说明，微观状态数  $W$ ，既不是强度量，也不是广延量。为了使  $W$  与热力学量相对应，所以采用  $\ln W$ ，使它成为一个广延量。

因为

$$\ln W_{A+B}=\ln W_A+\ln W_B。 \quad (7)$$

## 六、熵的应用

熵的应用不限于热力学和统计物理，也可应用于信息论。信息论中将熵作为某事件不确定度的量度。信息量越大，体系的结构越有规则，功能越完善，熵就越小；反之，信息量越小，体系的不确定度越大，熵就越大。利用熵的概念，可以从理论上研究信息的计量、传递、变换、存储。

还如，细胞核中的 DNA 是一长串由四种核苷酸组成的碱基排列。这种排列是高度有序的，内有大量的信息，它的熵值非常低。1944 年薛定谔在他著名的小册子《生命是什么》里说，“生命的物质载体是非周期性晶体，遗传基因分子正式这种由大量原子秩序井然地结合起来的非周期性晶体……”。薛定谔所说的非周期性晶体实际上就是 DNA 分子。

实际上，人类每天在应用着“熵”，因为薛定谔曾经说过：“生命体以负熵为食”。

熵在控制论、概率论、数论、天体物理、生命科学和经济学等学科也有着越来越广泛的应用。

(北京中国农业大学理学院 100083)



### 科苑快讯

#### 土卫六大气层可能存在有机分子

美国天文学会行星科学分

会近期会议爆出的一项最新研究结果显示，土卫六的浓密大气中可能存在复杂有机分子。土卫六远离太阳，表面温度为 $-179^{\circ}\text{C}$ ，液态水根本无法存在。因此其气候系统基于甲烷的活动，甲烷雨降下涓涓细流后形成湖泊。

研究者介绍了利用无线电波段辐射(取代阳光中的紫外线)将甲烷、氮气和一氧化碳(土卫六大气的主要成分)转化为甘氨酸和丙氨酸(两种最小的氨基酸)的过程。实验中还产生了胞嘧啶、腺嘌呤、胸腺嘧啶和鸟嘌呤(DNA 的最基本组件)以及 RNA 的前体——尿嘧啶。实验条件完全模拟土卫六的大气环境，不仅证明土卫六大气层可能存在复杂有机分子，而且由于反应完全没有水的参与，也彻底挑战了地球生命始于原始海洋环境的传统

观点。

(高凌云编译自 2010 年第 10 月 7 日 [www.sciencemag.org](http://www.sciencemag.org))

#### 社交活动从胎儿期就开始了

根据发表于美国《公共科学图书馆·综合》(PLoS ONE)杂志上的最新研究，胎儿在子宫中就有了社交互动。科学家利用超声波影像技术对 5 对双胞胎进行了跟踪研究，发现妊娠 14 周时胎儿就开始互相接触对方。4 周后，他们触摸对方的次数远比触摸自己或子宫壁的次数多，几乎 30% 的活动都是直接触摸对方。这些活动(比如拍对方的头和背，如图)不但比自主活动(比如摸自己的眼睛或嘴)持续的时间长，而且动作也更精确。这一发现表明双胞胎已经在子宫中感知到对方，并喜欢与其互动。就像文章作者所说的那样，他们正在交往。

(高凌云译自 2010 年第 10 月 12 日 [www.sciencemag.org](http://www.sciencemag.org))