

熵定律的不可逆本质论

杨 建 森

(宁夏大学土木工程系 银川 750021)

熵定律,也就是热力学第二定律,是物理化学中的一个重要定律。无论从宏观的观点出发,还是从微观的角度分析,在热力学理论体系中,熵定律“占有至高无上的地位”。它与热力学第一定律一起,构成了复杂热力学系统能量转换、状态演化方向的度量 and 判据,且被广泛应用于科学和工程技术的许多领域。然而,如何引入熵定律,如何准确理解熵定律的物理内涵,并适度泛化熵定律,却一直是我们探讨的问题。

1. 熵定律的表述

热力学第二定律,始于19世纪40年代人们对如何提高热机效率问题的研究。早在1824年,法国工程师卡诺(S. Carnot)曾经提出一个理想热机的模型,由两个等温可逆过程和两个绝热可逆过程组成热机的循环,对此理想热机的研究,导致卡诺否定了制造第二类永动机的可能性。非常遗憾的是,由于受到当时流行的热质说的影响,卡诺并没有认识到自己工作的深刻含义。1850年,德国物理学家克劳修斯(R. Clausius)在其著名的论文《论热的动力以及由此推出关于热学本身的诸定律》中,讨论了卡诺的工作,概括了热力学第二定律的克劳修斯表述:不可能把热从低温物体传到高温物体而不产生其他影响。1851年,英国物理学家开尔文也研究了卡诺的工作,认识到能量耗散是普遍的趋势,提出了热力学第二定律的开尔文表述:不可能从单一热源吸收热量,使之完全变为有用功而不产生其他影响。1854年,克劳修斯在卡诺工作的基础上,证明了一个任意的循环过程中必要关系式

$$\frac{dQ}{T} \leq 0 \quad (1)$$

式中 dQ 代表微元过程中系统吸收的热量; T 表示与系统交换热量的热源的绝对温度; \int 表示对整个闭合循环积分,等号对应可逆循环,不等号适于不可逆循环。令 $ds = dQ/T$,代表无限小过程的一个状态参量的增量。1865年,他将这个状态参量定名为 Entropy(熵),Entropy 代表一种变换之意。借用状态

参量熵 S ,熵定律就有了数学表达式:

$$dS = dQ/T \quad (2)$$

对于绝热过程或者孤立系统而言,熵定律又可表示为: $dS = 0$ 。式中等号和不等号分别对应于可逆绝热过程和不可逆绝热过程。

2. 熵定律的微观意义

与温度 T 、压强 P 、体积 V 、内能 U 一样,熵 S 这个宏观状态函数,是物系内部微观粒子某个性质的反映,熵具有明确的微观意义。1877年玻尔兹曼用统计力学,首先提出了熵公式: $S = k \ln \Omega$, 其中 Ω 是体系总的微观状态数,是微观粒子在空间上、能级上可能排布的数目,微粒排布的数目越多,说明微粒混乱度越大,熵值也越大。一般情况,体系温度越高,微粒运动越快,能量越高,可占据的能级越多,空间活动范围越大,对称性越差,混乱度就越大,微粒状态数 Ω 越大,体系的熵就越高。例如,在相同的温度、压强下,一摩尔水, $S_m(\text{气}) > S_m(\text{液}) > S_m(\text{固})$, 相应的熵, $S_m(\text{气}) > S_m(\text{液}) > S_m(\text{固})$ 。因此,熵是体系内部微粒无序性即混乱程度大小的量度。

自然界发生的过程都是单向性的,是自发过程。如,气体向真空膨胀,两个温度不同的物体接触,发生热传导,小树苗长成大树,幼儿长成大人等,都是单向性的,自发不可逆过程。对于孤立体系,发生自发不可逆过程,都是从有序变为无序,混乱度小变成混乱度大,由熵值小状态变为熵值大状态,体系熵值增加。

3. 熵定律的不可逆本质

从本质上讲,熵定律是和不可逆问题紧密相关在一起的。而且可把上述熵定律的物理内涵划分为3个层面上的表述:一是狭义性表述,其典型代表就是克氏和开氏说法,它们的共同本质在于揭示了热功转化问题的不可逆性;二是增广性表述:其典型代表就是卡诺的工作,它深刻揭示了热功转化过程、方向的最优化选择模式;三是普适性表述:其典型代表就是熵增加原理。

然而,正如 Fong 指出的那样,“热力学第二定律

是物理学中含义最深奥、最令人费解又是最基本的原理”。人们常常很难一下子领悟到它的真谛，看清楚它的科学价值。下面从三个方面分析和讨论熵定律的不可逆本质。

(1) 热耗和功耗是系统增熵的动因和根源

由(1), (2)两式可见,对于任一给定的循环过程,热温比 dQ/T 沿此循环积分值总是小于或等于零,对其中任一微元过程恒有 dQ/T 小于或等于相应的熵变值 dS ,尽管它们两者之间无本质差异,但差号、不等号却体现着物理本质上的巨大差异。

设某给定热力学系统,初态为 0,末态为 X,连接这两态的过程,一个是可逆的等温过程 0IX,一个是不可逆的等温过程 0IIX,则有

$$\begin{aligned} T(S_X - S_0) &= \int_{0IIX}^X dQ = Q_{\text{不可逆}}, T(S_X - S_0) \\ &= \int_{0IX}^X dQ = Q_{\text{可逆}} \end{aligned}$$

$$\text{即 } Q_{\text{可逆}} > Q_{\text{不可逆}}, \text{ 或 } -Q_{\text{可逆}} < -Q_{\text{不可逆}} \quad (3)$$

这表明对于给定的态 0, X, 可逆等温过程中耗散掉的热量总比不可逆等温过程中耗散掉的热量要小。

把热力学第一定律应用到上述假定的两个过程之中,可得:

$$Q_{\text{可逆}} = U + W_{\text{可逆}}, Q_{\text{不可逆}} = U + W_{\text{不可逆}}, \text{ 结合(3)式即可推得关系式}$$

$$W_{\text{可逆}} > W_{\text{不可逆}} \text{ 或 } -W_{\text{可逆}} < -W_{\text{不可逆}} \quad (4)$$

式中 $W_{\text{可逆}}$ 、 $W_{\text{不可逆}}$ 分别为过程 0IX、0IIX 中系统对外界做的功,这表明:在可逆过程中系统对外界做的功总比不可逆过程中做的功要大,或等价地说,不可逆过程进行时,外界总要做比较多的功。

若把式(3)、(4)两式写成等式形式,则有 $Q_{\text{可逆}} = Q_{\text{不可逆}} + Q_{\text{耗}}, W_{\text{可逆}} = W_{\text{不可逆}} + W_{\text{耗}}$ 。式中 $Q_{\text{耗}}$ 、

$W_{\text{耗}}$ 为系统状态不可逆等温变化过程的热耗和功耗。由此,可得结论:耗散因素是不可逆性产生的根源,是导致系统熵增的源泉,熵增加的方向是孤立系统状态演化的方向,其过程的终至态必定是熵值最大的态,或曰,熵最大的态是孤立系统状态演化过程中的“吸引中心”。因此,最大限度地减少各种耗散因素是获取最大经济效益的根本举措。

(2) 热度级是热转化为有用功的度量

假定所给系统状态变化过程是在两个不同温度等级 T_1 、 T_2 ($T_2 < T_1$) 下可逆等温进行的,便可得如下关系: $S_1 = Q_{\text{可逆}}/T_1$, $S_2 = Q_{\text{可逆}}/T_2$ 。因 $T_1 > T_2$, 则有 $S_1 < S_2$ 。这表明:即使热交换的量值相等,但与之交换的热源的温度等级愈高,由此而引起的熵变愈小,对应热量转化为有用功的能力就愈强,转化为有用功过程中耗散掉的能量也就愈少。由此可得结论:状态函数熵是和热度级紧密相关的物理量,它是热量转化为有用功的能力大小的定量度量。

(3) 系统温度决定对外做功能力

根据热力学第一定律 $U = Q - W$, U 为变化过程中系统内能的增量, W 为该过程中系统对外界做的功,则对任意可逆等温过程而言,有 $Q_{\text{可逆}} = U + W = W$ 。又依熵定律 $S = Q_{\text{可逆}}/T$, 则 $W = TS$ 。表明:当给定系统初末态一定即熵变 S 一定时,在等温条件下,系统温度愈高,对外做功值 W 就愈大。

综上所述,熵定律是明显有别于热力学第一定律的基本物理原理,3类表述的共同本质在于揭示热功转化的不可逆本质。因此,只要抓住了对不可逆本质确切含义的剖析和理解,就能在较高层次上领悟熵定律的物理内涵和科学价值。

打捞库尔斯克号核潜艇的海上工作结束

打捞库尔斯克号核潜艇的海上作业 2001 年 10 月 23 日全部结束,俄罗斯总检察长乌斯季诺夫率领的调查小组当天首次登上核潜艇甲板并对露出水面的潜艇部分进行了视察。从 24 日开始 8 个调查小组登上了库尔斯克号核潜艇进行工作,他们将对潜艇上的仪器进行分析,辨认潜艇内部遇难官兵的遗体并确认他们遇难的原因。在对潜艇失事原因进行调查的同时,技术人员将从核潜艇内部拆卸残余的 22 枚巡航导弹以及其他的武器装备。

英航“协和”式飞机完成横跨大西洋的往返试飞

英国航空公司一架“协和”式飞机 2001 年 10 月 22 日成功完成了横跨大西洋的往返试飞任务。当天上午,执行试飞任务的这架“协和”式客机从伦敦希思罗机场起飞,近 3 个半小时后抵达纽约肯尼迪国际机场,停留几小时后又飞返希思罗机场。这次试飞的成功预示着英航的其他几架“协和”式飞机将按计划于 11 月 7 日正式恢复停止一年多的商业飞行。

(卞吉 编)

现代物理知识