# 熵的物理意义

**徐在新 钱振华 选自《物理教学》2008年第9期**

18世纪中叶，物理学家在认识到运动物体有动能，地面上空的物体又有势能（两者即机械能）之后，又进一步认识到物体的内部也具有能量（即内能），这是人类对能量的认识和利用历史上的一次大飞跃。为了利用蕴藏在物体内部的能量，使它们转化为机械能，开动各式各样的机器，就需将研究热量和内能的热学与研究做功和机械能的力学相结合，形成热力学，以便探究内能和机械能之间的转化规律。

热力学最基本的规律是热力学第一定律和热力学第二定律（或熵增加原理），内能和熵就是与这两个基本定律相联系的两个重要的物理量。人们利用这些物理概念和物理规律，可更加合理、有效地开发和利用内能。此外，由于热运动的普遍性，一切过程，包括物理、化学、生命和宇宙等领域中的一切运动变化过程都必然遵循热力学基本规律。

“熵”这一概念的重要性不亚于“能”，它不仅应用于“热效率”这类对社会发展起到关键作用的科技领域，而且还广泛地应用于物质结构、凝聚态物理、低温物理、化学动力学、生命科学和宇宙学以及诸如经济、社会和信息技术等领域。鉴于熵这一概念的基础性和重要性，我国近期出版的各套中学物理教材中都编入了这方面内容。为了更好地理解和掌握这些内容，本文将对熵的定义及其在宏观和微观上的物理意义作简单介绍，以供参考。

## 1．熵是描述自然界一切过程具有单向性特征的物理量

热传导、功变热和气体自由膨胀等物理过程具有单向性（或不可逆性）特征，热量能自发地从高温物体传到低温物体，但热量从低温物体传到高温物体的过程则不能自发发生；机械功可通过摩擦全部转化为热，但热不可能全部转化为机械功；气体能向真空室自由膨胀，使本身体积扩大而充满整个容器，但决不会自动地收缩到容器中的一部分。德国物理学家克劳修斯首先注意到自然界中实际过程的方向性或不可逆性的特性，从而引进了一个与“能”有亲缘关系的物理量——“熵”[[1]](#endnote-1)。

熵常用*S*表示，它定义为：一个系统的熵的变化 Δ*S* 是该系统吸收（或放出）的热量与绝对温度*T*的“商”，即

Δ*S* = （1）

当系统吸收热量时，取为正；当系统放出热量时，Δ*Q* 取为负。这里我们定义的是熵的变化，而不是熵本身的值。这种情况与讨论内能或电势能和电势时一样，在这些问题中重要的是有关物理量的变化量。

这样定义的熵是如何描述实际过程单向性特征的呢？以热传导过程为例，热量只能自发地从高温物体传向低温物体，而不能自发地从低温物体传向高温物体。设高温物体的温度为 *T*1，低温物体的温度为 *T*2，在热量 Δ*Q* 从高温物体转移到低温物体的过程中，高温物体熵变为 Δ*S*1 = − ，低温物体熵变为 Δ*S*2 = ＋，总系统熵变为 Δ*S* = Δ*S*2 + Δ*S*1 = − ，因为 *T*1 > *T*2，所以总熵变 Δ*S* > 0，这表明，在热传导过程中系统的熵增加了！反之，如果热量从低温物体自发地转移到高温物体而不存在其他任何变化，则因为Δ*S*2 = − ；Δ*S*1 = ＋，所以 Δ*S* = Δ*S*1 + Δ*S*2 = − ，且因 *T*1 > *T*2，所以在这样的过程中总系统的熵变 Δ*S* < 0，即系统的熵减少了！

自然界实际过程具有方向性特征这个客观事实表明，只有熵增加的过程才能自发发生。热量从高温物体传向低温物体时系统的熵增加，所以这样的过程能自发发生；反之，热量从低温物体传向高温物体时系统的熵减少，所以这样的过程不能自发发生。所谓自发发生的过程，就是指不受外界影响或控制而发生的过程。当一个系统与外界不发生相互作用时，这种系统称为“孤立系”，于是上述结论也可简单地表述为：在一个孤立系统中使熵增加的过程才是能够发生的过程。人们于是可通过熵变来判断某个过程（包括物理过程、化学过程、生命过程、宇宙演化过程等）能否发生。

热力学第一定律或能量守恒定律是关于能的法则——只有总能量不变的过程才是可能发生的过程；热力学第二定律（或熵增加原理）是关于熵的法则——总能量不变的过程不一定能够发生，只有当总能量保持不变，同时总熵增加的过程才可能发生。自然界中的一切过程都严格遵循这两条法则，人们利用这些法则，就能更自觉地理解和把握能量转化的规律，更加合理而有效地开发、利用蕴藏在物体内部的能量。

这里应当指出，热力学第二定律（或熵增加原理）并没有说，熵减少的过程（例如电冰箱或制冷空调机）不可能发生，而是说这样的过程不可能自发发生。为了使某个熵减少的过程 A 发生，必须另外附加一个同时发生的熵增加的过程 B，且在过程 B 中熵的增加量大于过程 A 中熵的减少量，在这种情况下，包括过程 A 与过程 B 的总系统（这个系统对于我们所讨论的问题而言，就是孤立系）内总熵仍然是增加的。

## 2．熵是能量退化程度的量度

从热力学第一定律可知，如图 1（a）所示，某理想热机 M 自温度为 *T*1 的高温热源吸热 *Q*1，向温度 *T*0 的低温热源放热 *Q*2，对外做功为 *W*，其效率为

*η* = = = 1 − = 1 − （2）

*T*1

*W*

*T*0

（a）

*M*

*Q*1

*Q*2

*Q*1

*Q*2ʹ

*Q*1

*M*

*T*1ʹ

*W*

*T*0

（b）

*T*1

图 1

其中第二个等号利用了热力学第一定律，最后的等号则利用了“卡诺定理”，即工作于两个恒定温度之间的一切理想卡诺热机的效率与工作物质无关，只是两热源温度的函数。克劳修斯正是根据这个结果引进了“热力学温标”，并规定： = 。由（2）式可知，

*W* = *Q*1（1 − ）；*Q*2 = *Q*1 （3）

分别是 *Q*1 中的“可用能”和“不可用能”。

现在来考察通过一个单向性过程，例如热传导过程后，*Q*1 中的可用能与不可用能的变化情况。如图 1（b）所示，先将热量 *Q*1 从温度为 *T*1 的热源传给温度稍低为 *T*1′ 的热源，再由热机通过从 *T*1′ 吸取热量 *Q*1，向 *T*0 放出热量 *Q*2′，从而对外作功 *W*′，参考（2）式，现在 *Q*1 中的可用能与不可用能分别为

*W*′ = *Q*1（1 − ）；*Q*2′ = *Q*1  （4）

比较（2）与（3）式，由于 *T*1′ < *T*1，因此 *W*′ < *W*，而 *Q*2′ > *Q*2，即经过一热传导过程后，热量 *Q*1 中的可用能减少了，而不可用能则增加了，其中不可用能的增加量为

Δ*Q* = *Q*2′－*Q*2 = *Q*1（− ）*T*0 （5）

现在再来考察两个热源 *T*1 和 *T*2′ 所构成的总系统在发生热传导过程后熵的变化，经历了热传导过程后，*T*1 和 *T*1′ 系统的熵变分别为 Δ*S*1 = − 和 Δ*S*2 = ，所以总系统的熵变为

Δ*S* = Δ*S*1 + Δ*S*2 = *Q*1（− ） （6）

利用（5）式，（4）式可记为

Δ*Q* = *T*0·Δ*S* （7）

这表明，经过了一个热传导过程后，不可用能增加了，其增量等于过程中系统的熵的增量与最低热源温度的乘积。这一结论可推广到任何单向性过程。实际过程都具有单向性，因此说，凡经过一个实际过程，如果自然界中的熵增加了 Δ*S*，则就有 *T*0·Δ*S* 的能量变成了不可用能。由于自然界中不断发生各种过程，所以将不断使能量“退化”成不可用能，这个结论也称为“能量退化原理”。能量退化原理实际上是热力学第二定律的一个推论。

## 3．熵是宏观态出现概率大小的量度

统计规律性是大量粒子系统的一个普遍特性，自然界的自发倾向总是从概率小的状态向概率大的状态过渡。按照“熵增加原理”，宏观系统的熵 *S* 应当随宏观状态出现概率 *Ω* 的增加而增加。德国物理学家玻耳兹曼于是从微观上将熵定义为

*S* = *k*ln*Ω* （8）

式中 *k* 是自然界中的一个普适常量，称为玻耳兹曼常数。如果系统的初态与末态出现的概率分别 *Ω*1 和 *Ω*2，则按照上式定义，系统从 1 到 2 过程中熵变为

Δ*S* = *S*2 − *S*1 = *k*ln （9）

①

②

①

②

（a）

（b）

图 2

①

②

①

②

①

②

③

①

②

③

①

②

③

①

②

③

①

②

③

①

②

③

①

②

③

①

②

③

为了帮助大家更好地从微观上理解熵的物理意义，我们来考察理想气体的自由膨胀过程。设膨胀的体积比为 = 2。如果只有一个分子，膨胀后它出现在整个容器中的概率为 1，它在左右两半的概率各是 。如果有两个分子，则有 22 = 4 种可能的分布状态，如图 2（a）所示，两个分子都在左边的概率为 （）2 = 。如果有三个分子，则有 23 = 8 种可能的分布状态，如图 2（b）所示，三个分子都在左边的概率为（）3 = 。依此类推，如果系统中有 *N* = *υN*A 个分子，其中 *υ* 为气体的摩尔数，*N*A 为阿伏加德罗常数，则共有 2*N* 种可能的分布状态，而所有分子都在左边的概率为（）*N*。注意到 *N* 是阿伏加德罗常数的量级（~ 1023），因此可认为，自由膨胀过程发生后，所有分子都在左边的概率等于零。从这个例子还可以看出，（）*N* 也就是气体自由膨胀前的初态相对于膨胀后的末态的概率 。所以，气体自由膨胀过程中系统的熵变为 Δ*S* = *k*ln2*N* = *Nk*ln2 = *υN*Aln2 = *υR*ln2，其中 *R* 为理想气体常数。可见，“气体自由膨胀过程”的熵变 Δ*S* > 0，而“气体自由压缩过程”的熵变 Δ*S* < 0。所以在自然界中，气体自由膨胀可自发发生，而气体压缩过程则不能自发发生。当然，气体压缩过程不能自发发生并不是说气体压缩过程不能发生，气体压缩过程是一种熵减少过程，所以为了实现气体压缩过程，需附加其他的熵增加过程（如利用电动压缩机的工作过程）。

1. 冯端，冯步云《熵》（物理学基础知识丛书）科学出版社 （1992．9．）

   [2]赵凯华，罗蔚茵《新概念物理教程——热学》，高等教育出版社（2002．6）

   [3]李洪芳《热学》（第二版），高等教育出版社（2001．1） [↑](#endnote-ref-1)