

熵的微观表述*

程雪涛 梁新刚[†] 徐向华

(清华大学工程力学系,热科学与动力工程教育部重点实验室,北京 100084)

(2010年5月19日收到;2010年6月27日收到修改稿)

在近独立粒子组成的系统中,Boltzmann发现了系统熵与其微观状态数的对数之间的正比关系,为熵这一物理概念提供了微观解释,Planck将其总结为著名的 Boltzmann 熵公式 $S = k \ln \Omega$. 与此对应,给出了单原子理想气体系统中熵的微观表达式,证明了熵为广延量. 分析讨论了孤立系统从不平衡态发展到热平衡态过程中系统微观状态数、熵、焔的变化情况,结果表明在该过程中系统的微观状态数、熵向着增加方向发展,而焔则向着减小方向发展,从而在微观角度证明了焔减原理. 微观状态数是度量系统无序度的基本量,其增加是该过程不可逆的本质原因,焔与熵既是微观状态数的单值函数,又能反映系统在该过程中发生的状态变化,因此均可反映该过程的不可逆性.

关键词: 微观状态数, 熵, 焔, 不可逆性

PACS: 05.70.-a, 81.70.Pg

1. 引言

不可逆性是自然界中发生的各种过程的共同特征之一,如摩擦、扩散等过程. 在摩擦过程中,机械功可以全部转化为热,但热不可能自动转化为机械功;在扩散过程中,两种流体混合以后就不能自行分离^[1]. 可见自然发生的物理过程都存在明确的方向性. 今天,我们可以用热力学第二定律来进行描述这种方向性. 该定律的发现和发展的过程,经历了一个漫长而曲折的过程,如第二类永动机的失败等^[2]. 直到 1850 年,Clausius 提出该定律的一种表述,即“不可能把热从低温物体传至高温物体而不引起其他变化”;1851 年,Kelvin 提出了另一种表述,即“不可能从单一热源取热,使之完全变成有用功而不产生其他变化”^[1],这才逐步揭开自然发生过程不可逆性的神秘面纱.

在科学发展的长河中,人类没有满足于对这种不可逆性的认识,而是更深入追求定量计算这种不可逆性的大小. 1854 年,Clausius 在讨论 Carnot 循环时在热力学过程中引入了熵,其表达式为^[1,2]

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{rev}}, \quad (1)$$

其中, dS 是状态函数熵的微分, δQ 代表系统与环境

(除系统以外的部分)交换的热量,下标 rev 表示过程是可逆的, T 表示热源(或环境)的温度,由于是可逆过程,它也等于系统温度. Clausius 的工作给热力学第二定律提供了明确的数学表述,从而为我们提供了计算不可逆性大小的工具. 更进一步,Boltzmann 在探究热力学在微观层次中的原子机理方面的研究工作为熵这一物理概念提供了微观解释,其工作可归纳为著名的 Boltzmann 熵公式^[1-4],即

$$S = k \ln \Omega, \quad (2)$$

其中 k 为 Boltzmann 常数, Ω 为系统宏观状态对应的微观状态数. 这就搭建起了物理过程的宏观图像与微观的原子理论之间的桥梁,使得我们可以更深入地认识物理过程不可逆的本质. 随着科学技术的发展,熵的概念也得到了广泛的发展和应用,在热力学之外,还被引入了生命科学^[5,6]、天体物理^[7-9]、信息理论^[10,11]、大气科学^[12] 等多个领域.

热量传递作为自然界最普遍的物理现象之一,也是典型的不可逆过程. 如上所述,热力学第二定律的 Clausius 表述即立足于热量传递过程进行阐述. 显然,熵可以作为度量热量传递过程不可逆的物理量. 但在科学发展的历程上,我们常常发现殊途同归的现象. 就热力学第二定律而言,Clausius 表述与 Kelvin 表述就有所不同,但都对该定律进行了

* 国家重点基础研究发展计划(批准号:2007CB206901)和清华大学自主科研计划资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: liangxg@tsinghua.edu.cn

很好的阐述;在量子力学中,Schrödinger 方程和矩阵力学也有所不同,但都深刻地揭示了量子图像,而且二者被证明是完全等价的^[13].在此,我们提出这样一个问题:熵是描述热量传递过程不可逆性的唯一物理量吗?为了回答这个问题,我们先介绍近年来 Guo 等^[14]基于热学与电学的对比提出的用以表征物体传热能力的新物理量—— G .对应于电学中电势能这一物理量,他们给出了熵的宏观定义(在较早的研究中,该物理量被称为热量传递势容^[15,16]),对处于平衡态的系统,其所含的熵为

$$G = \frac{1}{2}UT, \quad (3)$$

其中 U 为系统内能、 T 为系统温度.过曾元等认为一个物体具有的熵代表了该物体对外传热的能力,该能力不仅与物体的温度有关,还与物体的热容量有关.当热量从高温传到低温时,虽然热量本身没有变化,但是其对外传递的能力却降低了.正是由于传递能力的损失,使得从高温传递到低温的热量,不能自发地返回原状态,从而使得热量传递过程不可逆.因而,从这个角度看,熵同样可以用以衡量热量传递过程的不可逆性.基于对这种不可逆性的认识,Guo 等提出熵耗散的概念,发展了熵耗散极值原理,定义了传热的热阻,提出了最小热阻原理等^[14].研究表明,基于熵的概念得到的一系列原理可用于指导热传导^[15-21]、热对流^[22-24]、热辐射^[25,26]等过程的强化和优化,换热器参数的优化设计^[27-31],以及相变过程^[32]优化等方面.Wang 等^[33]进一步建立了描述多组分黏性流动体系(包含热传递、对流、质量传递和化学反应过程)的传递方程,给出了熵流及熵耗散的表达式,并分析了其物理机理,为熵传递的研究与应用提供了理论基础.

在传热优化方面,Bejan^[34],Poulikakos 等^[35],Erek 和 Dincer^[36],Shah 和 Skiepko 等^[37]应用最小熵产原理做了较多的工作.研究发现以最小熵产原理优化传热过程存在一定的局限性.Bejan^[38]发现,用熵产来分析传热过程存在悖论.以换热器为例,当熵产减小时,其效能并非总是增加,在某些情况下反而减小.Shah 和 Skiepko^[37]分析了 18 种典型换热器效能与熵产之间的关系,发现在熵产最大时换热器效能可能取最大、最小或中间值.这就证明了用最小熵产原理来优化传热过程不一定总是适用的.柳雄斌和过增元^[28]在应用基于熵耗散定义的热阻对换热器进行分析时,发现该热阻在换热器有效度 $\varepsilon \in (0, 1)$ 范围内随传热单元数的增加都是单调下

降的,不会出现类似熵产悖论的问题.Xia 等^[30]在对比基于最小熵产原理和基于熵耗散对换热器的优化结果时发现,在传热量较小时,以熵产生最小和熵耗散最小两个不同优化目标下的流体温度最优构型优化结果差别较小,随着传热量的增大,相互之间的差别也增大;并认为对于追求传热效率和传热效果而言,以熵耗散最小(给定热流边界)为目标优化得到的换热器性能比以熵产最小为目标得到的性能更好.类似地,在热传导方面,Chen 等^[18]与 Wei 等^[21]基于树网构形理论,以基于熵定义的热阻最小为优化目标,对“体点问题”进行再分析和优化,得到结构体内平均散热效果最好的结构外形,发现基于熵耗散最小的构形相对基于最大温差最小的构形可以更好地降低平均传热温差,认为熵更能反映对传热能力的要求.在热对流^[24]、热辐射^[26]等过程中,研究人员也得到了类似的结果.

综上所述,在宏观角度熵取得了较为广泛的发展和應用,而且在不涉及热功转换的传热优化问题中,基于熵的概念进行传热优化时存在熵产悖论等问题,而熵这一概念则没有发现类似的问题,并且基于熵这一概念得出的优化传热过程的传热效率较基于熵得到的传热效率更高.对于熵而言,我们除了在宏观上可用其对物理过程的不可逆性进行数学度量外,还能为其找到微观角度的解释;而对于熵这一概念目前还没有建立起其与微观状态数之间的联系,因而尚未能从微观角度对这一概念进行解释.本文的工作即针对该问题开展.

2. 的微观表达式

考虑一个由单原子分子理想气体组成的且处于平衡状态的系统,如图 1 所示,该系统的体积 V 、内能 U 和内部粒子数 N 都给定.考虑到粒子之间不可辨别,则系统微观状态数为^[4]

$$\Omega = (Z^N/N!) \exp(U/(kT)), \quad (4)$$

其中 Z 为配分函数, T 为系统温度, k 为 Boltzmann 常数.采用统计学中的 Stirling 近似,即^[2]

$$\ln N! \approx N(\ln N - 1), \quad (5)$$

可以得到

$$\Omega = (Ze/N)^N \exp(U/(kT)). \quad (6)$$

考虑在该系统中,对于内能 U 有

$$U = c_v T. \quad (7)$$

对于该单原子分子系统,可计算得到其热容为^[3]

$$c_v = 3Nk/2, \quad (8)$$

将(7),(8)式代入(6)式有

$$\begin{aligned} \Omega &= (Ze/N)^N \exp(3N/2) \\ &= (Z/N)^N \exp(5N/2). \end{aligned} \quad (9)$$

对于单原子分子理想气体系统,我们可以写出其配分函数为^[4]

$$Z = (V/h^3)(2\pi mkT)^{3/2} \sum_{\epsilon} g_{\epsilon} \exp(-\epsilon_{\epsilon}/(kT)), \quad (10)$$

其中的求和部分体现电子对配分函数的影响, h 为 Planck 常量.由于电子绕核运动的能级分布很宽,其特征温度都是 10^4 K 量级.因而在一般温度条件下,这部分并不存在^[4].这样可将配分函数简化为

$$Z = (V/h^3)(2\pi mkT)^{3/2}. \quad (11)$$

将(11)式代入(9)式得

$$\Omega = (V/N)^N (2\pi mkT/h^2)^{3N/2} \exp(5N/2). \quad (12)$$

由(2)和(12)式,我们可以得到单原子分子组成的理想气体系统绝对熵的宏观表达式,即系统绝对熵与其宏观参数之间的关系为^[3,4]

$$\begin{aligned} S &= k \ln \Omega \\ &= (3Nk/2) \ln T + Nk \ln(V/N) \\ &\quad + (3Nk/2) [\ln(2\pi mk/h^2) + 5/3]. \end{aligned} \quad (13)$$

可见在系统粒子数、体积等不变时,系统的绝对熵与其温度的对数成简单正变关系.从经典热力学角度也可以得出理想气体绝对熵的经典表达式^[3]

$$S = \int_0^T c_p^0(T) d(\ln T) - R^0 \ln(p/p_{\text{ref}}) + \sum (\gamma/T_{\gamma}), \quad (14)$$

其中, c_p^0 为气体在足够低压(常为1个大气压)下测量得到的定压比热, p_{ref} 为参考压力(一般取 $P_{\text{ref}} = 1.01325 \times 10^5$ Pa), γ 为相变潜热, T_{γ} 为相变温度.文献[3]以 Hg 蒸气在其标准沸点 630 K 时的熵值为计算算例,根据实验数据采用(14)式计算了 Hg 蒸气的熵值,并与(13)式计算得到的数值进行对比后发现两者相对偏差仅 0.4%,结果在实验误差范围内.这说明(13)和(14)式表达的熵是一致的,且(13)式克服了物体相变等引起的困难,可以简单而直接计算物体的绝对熵值.

另一方面,可以根据(12)式得到系统熵的微观表达式,即熵与系统微观状态数之间的关系.首先,根据(12)式可得系统温度 T 与微观状态数 Ω 之间的关系为

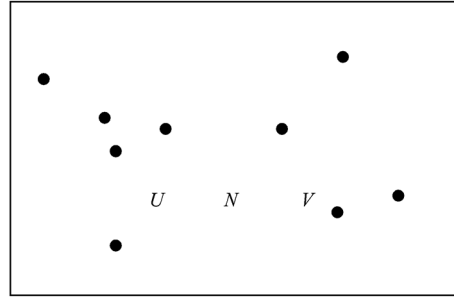


图1 单原子分子理想气体系统示意图

$$\begin{aligned} T &= [h^2 e^{-5/3} N^{2/3} / (2\pi kmV^{2/3})] \Omega^{2/(3N)} \\ &= \alpha \Omega^{2/(3N)}. \end{aligned} \quad (15)$$

考虑 的宏观定义(3)式,并结合(7)和(15)式整理可以有

$$G = \kappa \Omega^{4/(3N)}, \quad (16)$$

其中,

$$\begin{aligned} \kappa &= c_v \alpha^2 / 2 \\ &= (3h^4 / 16\pi^2 e^{10/3} k) \cdot (N^{7/3} / m^2 V^{4/3}) \\ &= \beta (N^{7/3} / m^2 V^{4/3}), \end{aligned} \quad (17)$$

其中 β 为常数,其值为 $9.463 \times 10^{-114} \text{ J}^3 \cdot \text{s}^4 \cdot \text{K}$; κ 与系统的粒子数、粒子质量和体积有关,在给定这3个物理量的系统中, κ 也为常数.当 1 mol He 气体体积为 $1 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 时, κ 的值为 $0.0656 \text{ J} \cdot \text{K}$.(16)式中, Ω 的数量级大约为 e^f ,其中 f 有 Avogadro 常数的数量级^[3].这样,对应于(2)式中熵与微观状态数之间的关系,我们得到了熵与系统宏观状态所对应的微观状态数之间的关系.对比(2)式与(16)式,(3)式与(13)式,(14)式可见,在微观表达式方面熵比熵更简洁,但宏观表达式上熵比熵更为简洁一些.由(16)和(17)式可见,对于一个系统内粒子数和体积不变的系统,其微观状态数越多,即意味着系统温度越高,因而系统的熵越大.

对于(16)式,下面将证明其可叠加性,即证明以微观状态数表达的熵为广延量.我们将图1所示处于平衡态的系统任意切割为 n 个子系统,考虑其中任意两个子系统 i 和 j ,其体积分别为 V_i 和 V_j ,粒子数分别为 N_i 和 N_j ,由于整个系统为单原子分子系统,其中只有一种粒子,因而两个子系统的分子质量 m 相同.这样两个子系统的熵分别为

$$G_i = \kappa_i \Omega_i^{4/(3N_i)}, \quad (18)$$

$$G_j = \kappa_j \Omega_j^{4/(3N_j)}. \quad (19)$$

将两个子系统视为整个大系统的一个部分,则该部

分体积为 $V_i + V_j$, 粒子数为 $N_i + N_j$, 焓为

$$G_{i+j} = \kappa_{i+j} \Omega_{i+j}^{4/[3(N_i+N_j)]}. \quad (20)$$

比例系数 κ_{i+j} 为

$$\begin{aligned} \kappa_{i+j} &= \frac{\beta}{m^2} \frac{(N_i + N_j)^{7/3}}{(V_i + V_j)^{4/3}} \\ &= \frac{\beta N_i}{m^2} \left(\frac{N_i + N_j}{V_i + V_j} \right)^{4/3} + \frac{\beta N_j}{m^2} \left(\frac{N_i + N_j}{V_i + V_j} \right)^{4/3}. \end{aligned} \quad (21)$$

考虑到系统处于平衡态, 因而粒子在各个子系统中必然均匀分布, 因此有

$$\begin{aligned} N_i/V_i &= N_j/V_j \\ &= (N_i + N_j)/(V_i + V_j). \end{aligned} \quad (22)$$

将(22)式代入(21)式, 有

$$\begin{aligned} \kappa_{i+j} &= (\beta/m^2) N_i (N_i/V_i)^{4/3} + (\beta/m^2) N_j (N_j/V_j)^{4/3} \\ &= \kappa_i + \kappa_j. \end{aligned} \quad (23)$$

由于系统处于平衡状态, 因而系统各部分的温度必然相等, 即

$$T_{i+j} = T_i = T_j. \quad (24)$$

将(15)式代入(24)式, 整理后得

$$\begin{aligned} &[(N_i + N_j)/(V_i + V_j)]^{2/3} \Omega_{i+j}^{2/[3(N_i+N_j)]} \\ &= (N_i/V_i)^{2/3} \Omega_i^{2/3} \\ &= (N_j/V_j)^{2/3} \Omega_j^{2/3}. \end{aligned} \quad (25)$$

考虑(22)式, 对(25)式等号两边平方并整理后可得

$$\Omega_{i+j}^{4/[3(N_i+N_j)]} = \Omega_i^{4/(3N_i)} = \Omega_j^{4/(3N_j)}. \quad (26)$$

结合(23)和(26)式, 可以有

$$G_{i+j} = G_i + G_j. \quad (27)$$

由此可见, 整个平衡态系统中任意两个子系统的之和等于该两子系统组成的新系统的。这说明以微观状态数表达的熵是广延量, 可以进行代数叠加. 对于整个系统而言, 必然有

$$G = \sum_{i=1}^n G_i. \quad (28)$$

3. 孤立系统热平衡过程中微观状态数、熵和焓的变化

考虑图 2 所示由 n 个子系统组成的孤立系统, 在初始时刻第 i 个子系统的温度、分子数、体积、分子质量分别为 T_i, N_i, V_i, m_i . 经过一段足够长的时间后, 子系统之间经过充分的能量交换, 最终达到平衡状态. 假定能量传递过程中各子系统的体积、分子数、分子质量都不变, 即各子系统之间不发生功

交换和物质交换.

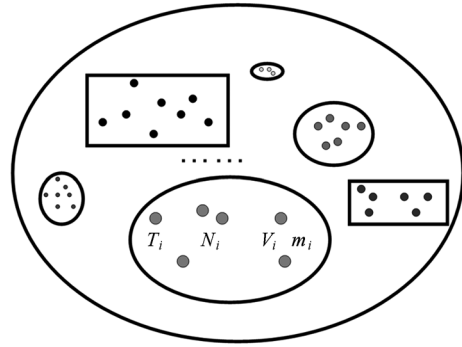


图 2 孤立系统传热示意图

在图 2 中, 初始时刻第 i 个子系统的状态数为

$$\Omega_i = (T_i/\alpha_i)^{3N_i/2}. \quad (29)$$

这样, 可知初始态的系统状态数为

$$\Omega = \prod_{i=1}^n \Omega_i = \prod_{i=1}^n \left(\frac{T_i}{\alpha_i} \right)^{3N_i/2}. \quad (30)$$

系统在平衡态时各部分温度相同, 此时系统状态数为

$$\Omega' = \prod_{i=1}^n \Omega'_i = \prod_{i=1}^n (T/\alpha_i)^{3N_i/2}. \quad (31)$$

在平衡状态下, 系统总的内能不变, 因此得到系统最终的温度为

$$T = \frac{\sum_{i=1}^n c_{Vi} T_i}{\sum_{i=1}^n c_{Vi}} = \frac{\sum_{i=1}^n N_i T_i}{\sum_{i=1}^n N_i}. \quad (32)$$

这样, 可以得到平衡态系统微观态数与初始态之比为

$$\begin{aligned} \Omega'/\Omega &= \frac{\prod_{i=1}^n (T/\alpha_i)^{3N_i/2}}{\prod_{i=1}^n (T_i/\alpha_i)^{3N_i/2}} \\ &= \left[T \frac{\sum_{i=1}^n N_i}{\prod_{i=1}^n T_i^{N_i}} \right]^{3/2}. \end{aligned} \quad (33)$$

在(32)式中, 根据均值不等式有

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^n N_i T_i &= \overbrace{T_1 + \dots + T_1}^{N_1} + \dots + \overbrace{T_i + \dots + T_i}^{N_i} \\ &\quad + \dots + \overbrace{T_n + \dots + T_n}^{N_n} \\ &\geq \left(\sum_{i=1}^n N_i \right) \left(\prod_{i=1}^n T_i^{N_i} \right)^{1/\left(\sum_{i=1}^n N_i \right)}. \end{aligned} \quad (34)$$

其中等号仅当各子系统温度相等之时成立, 即系统在初始态已经达到热平衡时才成立. 将(34)式代入(32)式, 有

$$T = \frac{\sum_{i=1}^n N_i T_i}{\sum_{i=1}^n N_i} \geq \left(\prod_{i=1}^n T_i^{N_i} \right)^{1/\left(\sum_{i=1}^n N_i \right)}. \quad (35)$$

将(35)式代入(33)式有

$$\Omega'/\Omega \geq 1. \quad (36)$$

由此可知,各个子系统初始温度不均匀时,系统平衡态与初始态相比微观状态数总是增加的.

根据(36)式,可以得到系统在平衡态与初始态的熵变,即

$$S' - S = k \ln(\Omega'/\Omega) \geq 0, \quad (37)$$

其中等号仅当系统在初始态已经达到热平衡时才成立.可见当子系统的初始态未达到热平衡时,系统平衡态与初始态相比,其熵总是增加的.这就从微观状态数的角度出发得出了孤立系统热平衡过程的熵增原理.

下面将讨论系统的熵在平衡态前后的变化情况.根据(16)式可知,第*i*个子系统初始状态的熵为

$$G_i = \kappa_i \Omega_i^{4/(3N_i)}. \quad (38)$$

由于熵是一个广延量,可以进行叠加,因此可以得到系统初态的熵为

$$G = \sum_{i=1}^n G_i = \sum_{i=1}^n \kappa_i \Omega_i^{4/(3N_i)}. \quad (39)$$

在平衡态,可以有

$$G' = \sum_{i=1}^n \kappa_i \Omega_i^{4/(3N_i)}. \quad (40)$$

考虑(29)和(32)式可以有

$$G'/G = \sum_{i=1}^n \kappa_i (T/\alpha_i)^2 / \sum_{i=1}^n \kappa_i (T_i/\alpha_i)^2. \quad (41)$$

考虑(8)和(17)式,可以有

$$G'/G = T^2 \sum_{i=1}^n N_i / \sum_{i=1}^n N_i T_i^2. \quad (42)$$

将(32)式代入(42)式并整理后可得

$$G'/G = \left(\sum_{i=1}^n N_i T_i \right)^2 / \left[\left(\sum_{i=1}^n N_i T_i^2 \right) \left(\sum_{i=1}^n N_i \right) \right]. \quad (43)$$

展开(43)式分子部分有

$$\left(\sum_{i=1}^n N_i T_i \right)^2 = \sum_{i=1}^n N_i^2 T_i^2 + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1, j \neq i}^n N_i N_j T_i T_j. \quad (44)$$

展开(43)式的分母部分有

$$\begin{aligned} & \left(\sum_{i=1}^n N_i T_i^2 \right) \left(\sum_{i=1}^n N_i \right) \\ &= \sum_{i=1}^n N_i^2 T_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1, j \neq i}^n N_i N_j (T_i^2 + T_j^2). \end{aligned} \quad (45)$$

由于*i, j*不相等时的展开计算中,将每一对子系统*i, j*都计算了两遍,因此(45)式右端第二项乘以1/2.对比(44)和(45)式容易发现,两式右端第一项相

等,(44)式右端第二项小于或者等于(45)式右端第二项.因此必然有(43)式的分子小于或等于分母,即有

$$G'/G \leq 1, \quad (46)$$

式中等号仅当各子系统初始温度相等时成立,即系统在初始态已经达到热平衡时才成立.由以上所述可知,当各子系统的初始态温度不均匀时,系统平衡态与初始态相比其熵总是减小的.这就是孤立系统热平衡过程中的熵减原理.由于熵代表热量的传递能力,热量传递过程是不可逆过程,必然要损失部分传递能力.这和电量传递必然损失电能、动量传递必然损失机械能一样.正是由于传递能力的损失,使得热量到达低温状态之后不可能再自动回到高温状态.这就是热量传递过程不可逆的原因.

以上考虑了图2所示的孤立系统从初始状态发展到热平衡状态时,系统内微观状态数、熵以及的变化情况,具体结果可归纳为表1.我们知道,系统走向平衡态的过程是一个典型的不可逆过程.从表1可以发现,用不同的宏观物理量来衡量这一不可逆过程时,该物理量在系统平衡前后的变化方向并不相同:采用熵时,平衡前小于平衡后;采用熵时,平衡前大于平衡后;采用内能时,则平衡前后相等.但无论这些广延量如何变化,系统的微观状态数始终在增加.可见系统内发生的不可逆变化本质上是由于在不可逆过程中系统的无序度增加,而微观状态数Ω是度量系统无序度的基本量,因此微观状态数的增加是该物理过程不可逆的本质原因.我们讨论系统的不可逆性,只要分析其无序度与系统某状态量之间是否存在单值函数关系即可,具备这种关系的宏观状态量就可能反映系统的无序度.

表1 孤立系统的状态量

类别	物理量	与温度的关系	非平衡初态值与平衡态值的关系
	熵	对数((13)式)	$S < S'$
宏观量	内能	一次方	$U = U'$
		二次方	$G > G'$
微观量	微观状态数		$\Omega < \Omega'$

当然,并非所有与系统微观状态数具备单值函数关系的状态量均可反映系统的无序度.根据(15)式,温度即具备这种关系,而温度与内能具备单值函数关系,因而内能也具备与微观状态数的单值函数关系.但从表1可见,内能并不能作为反映系统无序度的物

理量,因为在发生不可逆过程的系统中,该过程发生前后系统内能没有发生变化.但是对熵和焓这两个物理量而言,一方面它们都是微观状态数的单值函数,另一方面它们都能反映系统在实现热平衡这一不可逆过程中发生的状态变化.因此,它们均反映了系统的无序度,从而均可作为系统从初始态发展到热平衡态这一过程不可逆程度的度量.

4. 结 论

微观状态数是表征系统无序度的基本参数,本文根据统计力学导出了单原子分子组成的理想气体系统的微观状态数与其温度等宏观参量之间的

关系式,并在此基础上得到了单原子分子组成的理想气体系统焓与微观状态数之间的关系,证明了以微观状态数表达的焓是广延量.还研究了孤立系统从初始非平衡态发展到热平衡态的过程中微观状态数的变化.研究表明,该过程中微观状态数也总是增加的,熵也总是增加的(熵增原理),而焓总是减小的(焓减原理).微观状态数的增加是系统从初始态发展到热平衡态这一过程不可逆的本质原因.在孤立系统中,焓与熵一样既是微观状态数的单值函数,又能反映系统在该过程中发生的状态变化,因此它们均可反映该过程的不可逆性.

感谢过增元院士对本文工作的帮助.

- [1] Zhao K H, Luo W Y 2002 *Thermotics* (Beijing: Higher Education Press) pp1—222 (in Chinese) [赵凯华、罗蔚茵 2002 热学(北京:高等教育出版社)第1—222页]
- [2] Feng D, Feng S T 2008 *The World of Entropy* (Beijing: Science Press) pp104—160 (in Chinese) [冯端、冯少彤 2008 溯源探微熵的世界(北京:科学出版社)第104—160页]
- [3] Zhu W H, Gu Y Q 1983 *Basic of Statistical Physics* (Beijing: Tsinghua University Press) pp153—194 (in Chinese) [朱文浩、顾毓沁 1983 统计物理学基础(北京:清华大学出版社)第153—194页]
- [4] Tien C L, Lienhard J H 1987 *Statistical Thermodynamics* (in China) (Beijing: Tsinghua University Press) pp148—182 (in Chinese) [Tien C L, Lienhard J H 1987 统计热力学(中译本)(北京:清华大学出版社)第148—182页]
- [5] Xie Y J, Shi Q W, Wang X P, Zhu P P, Yang H Y, Zhang X Y 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 2796 (in Chinese) [谢永军、石勤伟、王晓平、朱平平、杨海洋、张兴元 2004 物理学报 **53** 2796]
- [6] Huang X L, Cui S Z, Ning X B, Bian C H 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 8160 (in Chinese) [黄晓林、崔胜忠、宁新宝、卞春华 2009 物理学报 **58** 8160]
- [7] Zhao R, Zhang L C, Zhang S L 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 3719 (in Chinese) [赵仁、张丽春、张胜利 2007 物理学报 **56** 3719]
- [8] Zhang C L, Hu S Q, Li H F, Zhao R 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3328 (in Chinese) [张丽春、胡双启、李怀繁、赵仁 2008 物理学报 **57** 3328]
- [9] Zeng X X 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 92 (in Chinese) [曾晓雄 2010 物理学报 **59** 92]
- [10] Jin N D, Dong F, Zhao S 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 720 (in Chinese) [金宁德、董芳、赵舒 2007 物理学报 **56** 720]
- [11] Guo Y F, Xu W, Li D X, Wang L 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 2235 (in Chinese) [郭永峰、徐伟、李东喜、王亮 2010 物理学报 **59** 2235]
- [12] Wang Q G, Zhang Z P 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1976 (in Chinese) [王启光、张增平 2008 物理学报 **57** 1976]
- [13] Guan H 2006 *The History and Present Situation of the Atomic Theory* (Beijing: Peking University Press) pp80—200 (in Chinese) [关洪 2006 原子论的历史和现状:对物质微观构造认识的发展(北京:北京大学出版社)第80—200页]
- [14] Guo Z Y, Zhu H Y, Liang X G 2007 *Int. J. Heat Mass Transfer* **50** 2545
- [15] Guo Z Y, Cheng X G, Xia Z Z 2003 *Chin. Sci. Bull.* **48** 406
- [16] Cheng X G, Li Z X, Guo Z Y 2003 *J. Eng. Thermophys.* **24** 94 (in Chinese) [程新广、李志信、过增元 2003 工程热物理学报 **24** 94]
- [17] Zhu H Y, Chen Z J, Guo Z Y 2007 *Prog. Nat. Sci.* **17** 1692 (in Chinese) [朱宏晔、陈泽敬、过增元 2007 自然科学进展 **17** 1692]
- [18] Chen L G, Wei S H, Sun F R 2008 *J. Phys. D* **41** 195506
- [19] Chen L G, Wei S H, Sun F R 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 094906
- [20] Xie Z H, Chen L G, Sun F R 2009 *Sci. Chin. E* **52** 3504
- [21] Wei S H, Chen L G, Sun F R 2009 *Sci. Chin. E* **52** 2981
- [22] Chen Q, Ren J X 2008 *Chin. Sci. Bull.* **53** 3753
- [23] Wu J, Cheng X G, Meng J A, Guo Z Y 2006 *J. Engng. Thermophys.* **27** 100 (in Chinese) [吴晶、程新广、孟继安、过增元 2006 工程热物理学报 **27** 100]
- [24] Chen Q, Wang M R, Pan N, Guo Z Y 2009 *Energy* **34** 1199
- [25] Wu J, Liang X G 2008 *Sci. Chin. E* **51** 1306
- [26] Cheng X T, Liang X G 2009 *The Ninth Kyoto-Seoul National-Tsinghua University Thermal Engineering Conference Kyoto, Japan May 28—30 2009* p55
- [27] Liu X B, Meng J A, Guo Z Y 2008 *Prog. Nat. Sci.* **18** 1186
- [28] Liu X B, Guo Z Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 4766 (in Chinese) [柳雄斌、过增元 2009 物理学报 **58** 4766]
- [29] Liu X B, Meng J A, Guo Z Y 2009 *Chin. Sci. Bull.* **54** 943
- [30] Xia S J, Chen L G, Sun F R 2009 *Chin. Sci. Bull.* **54** 3587

- [31] Guo J F, Cheng L, Xu M T 2009 *Chin. Sci. Bull.* **54** 2708
 [32] Xia S J, Chen L G, Sun F R 2010 *Sci. Chin. E* **53** 960
 [33] Wang S P, Chen Q L, Zhang B J 2009 *Chin. Sci. Bull.* **54** 3572
 [34] Bejan A 1979 *J. Heat Transfer* **101** 718
 [35] Poulidakos D, Bejan A 1982 *J. Heat Transfer* **104** 616
 [36] Erek A, Dincer I 2008 *Int. J. Therm. Sci.* **47** 1077
 [37] Shah R K, Skiepko T 2004 *J. Heat Transfer* **126** 994
 [38] Bejan A 1982 *Adv. Heat Transfer* **15** 1

Microscopic expression of entransy*

Cheng Xue-Tao Liang Xin-Gang[†] Xu Xiang-Hua

(Key Laboratory for Thermal Science and Power Engineering of Ministry of Education,
 Department of Engineering Mechanics, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

(Received 19 May 2010; revised manuscript received 27 June 2010)

Abstract

Boltzmann found that a proportional relation exists between the entropy and the logarithm of the microstate number in an approximate non-interaction particle system. The relation was expressed as the Boltzmann's entropic equation by Planck later. Boltzmann's work gives a microphysical interpretation of entropy. In this paper, a microscopic expression of entransy is introduced for an ideal gas system of monatomic molecules. The changes of the microstate number, the entropy and the entransy of the system are analyzed and discussed for an isolated ideal gas system of monatomic molecules going through the initial stage of unequilibrium thermal state to the thermal equilibrium state. It is found that the microstate number and the entropy always increase in the process, while the entransy decreases. The microstate number is a basic physical quantity which could measure the disorder degree of the system. The irreversibility of a thermal equilibrium process is attributed to the increase in microstate number. Entropy and entransy both are single value functions of the microstate number and they both could reflect the change of the state for the system. Therefore, both entropy and entransy could describe the irreversibility of thermal processes.

Keywords: microstate number, entropy, entransy, irreversibility

PACS: 05.70.-a, 81.70.Pg

* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2007CB206901) and Initiative Scientific Research Program of Tsinghua University, China.

[†] Corresponding author. E-mail: liangxg@tsinghua.edu.cn