# 第二章 五、有序、无序和熵

自然界一切涉及热现象的宏观过程都是不可逆的，每一种宏观过程的不可逆性，都可以用来作为热力学第二定律的一种表述，所以热力学第二定律的表述方法是多种多样的。那么，能不能概括所有不可逆过程的共同本质，找出一个普遍的物理量作为共同的标准，判断各种不可逆过程的进行方向呢？

## 能量的耗散与退化

1852年，W．汤姆孙指出，在自然界发生的种种变化中，能量的总值虽然保持不变（守恒），但是能量可被利用的价值却越来越小，或者说能量的品质在逐步降级。这就是能量的耗散与退化。

对于人类来说，内能不如机械能、电能好用，它只能部分地用于做功，总有一部分内能要散发到温度较低的环境中。可见，内能是一种低品质的能，其他形式的能量通过摩擦、碰撞、燃烧等过程转换成内能，能量的品质就降低了。

由于宏观过程的不可逆性，一个系统的内能一旦增加，这个系统就永远无法依靠自身的作用（自发地）回到原先的状态，除非系统靠外界的帮助；而“外界的帮助”将更多地消耗其他形式的能量，产生出更多的内能来。

当我们使用地球上的能源时，并不会减少地球上的能量，而是将能源中高度有用的能量形式降低为不大可用的能量形式。例如，开汽车时要消耗汽油，把汽油中的化学能转变成内能，而汽车排气管排出的废气带走的内能就不能利用了。

### 思考与讨论

既然能量是守恒的，我们常说的“节约能源”又是什么意思？你能从日常生活中举出一些能量耗散与退化的例子吗？

## 绝对零度不可达到

我们在初中学过，宇宙中存在着温度的下限：-273.15℃。**热力学温度**，即绝对温度，就是以这个温度下限为起点的。热力学温度用丁表示，单位是**开尔文（kelvin）**，符号是K。

热力学温度*T*与摄氏温度*t*（单位是℃）之间的换算关系是

*T*=*t*+273.15 K[[1]](#footnote-1)

下表是我们已经知道的一些温度值。

**一些实际的温度值**

|  |  |
| --- | --- |
| 事件 | 温度*T*/K |
| 氢弹爆炸中心 | 108 |
| 实验室获得的最高温度 | 6×107 |
| 太阳中心 | 1.5×107 |
| 地球中心 | 4×103 |
| 乙炔火焰 | 2.9×103 |
| 金的熔点 | 1337（1064℃） |
| 锡的熔点 | 505（232℃） |
| 月球的向阳面 | 400（127℃） |
| 地球上出现的最高温度（利比亚） | 331（58℃） |
| 地球上出现的最低温度（南极） | 185（-88℃） |
| 月球的背阴面 | 90（-183℃） |
| 氮的沸点 | 77 |
| 氦的沸点 | 4.2 |
| 星际空间 | 2.7 |
| 实验室已获得的最低温度 | 2.4×10-11 |

从这个表中我们看到，实验室获得的低温已经非常接近热力学零度（即绝对零度）。随着科学技术的发展，人们可以获得越来越低的温度。在低温世界单，许多物质的性质不同于常温下的性质，人们正在探索低温领域垦的物理现象。如何获得低温，是一项重要的研究课题。然而，人们发现，温度越低，降温越困难。对大量事实的研究分析表明，**不可能通过有限的过程把物体冷却到绝对零度**。这个结论也叫做**热力学第三定律（third law of thermodynamics）**。

尽管热力学零度不可能达到，但温度总可能降低。人们还在想办法尽可能接近热力学零度。

## 熵增加原理

1865年，克劳修斯分析了自然界自发过程的共同特征，引进了一个新的物理量**熵（entropy）**来表述能量耗散过程，通常用*S*表示。他证明了，只要有热从高温物体流向低温物体，或者只要做功产生了热，系统的熵值就要增大。更一般地说，由于自然界发生的任何过程中总会伴随着能量的耗散和退化，所以在一个热学系统发生的任何过程中，系统的熵都会增大。

这样，热力学第二定律又可以表述为：**任何孤立系统，它的总熵永远不会减小**；或者说，**自然界的一切自发过程，总是朝着熵增加的方向进行的**。这就是**熵增加原理**。

这里说的“孤立系统”，指的是与外界没有物质交换、热交换，与外界也没有力的相互作用、电磁相互作用的系统。这就排除了外界的影响，强调了过程的自发性。

“熵”这个概念是比较抽象的。克劳修斯指出，熵字本身就是“转变含量”的意思。一个系统的熵越大，就越接近平衡状态，就越是不易转化。所以，熵表示孤立系统内能量的耗散和退化的程度。熵增加原理所揭示的，就是“自然界中有效能量不断减少”这种不可逆性。

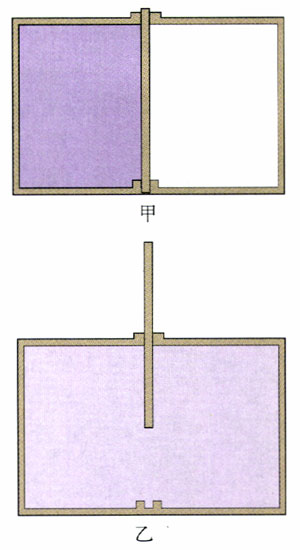
热力学第一定律的基本概念是能量，热力学第二定律的基本概念是熵。熵的概念虽然曾被视为“神秘的幽灵”，然而在回顾一百多年来人类的成败得失时，人们格外感到熵的概念的重要性和熵的理论的无限深邃；它已经在信息论、控制论、宇宙科学、生命科学乃至社会科学领域得到了广泛的应用。

## 有序向无序的转化

在热传递的过程中，两个物体的温度不同，或一个物体各部分之间的温度不同，这是一种比较“不均匀”的状态。当热传递过程结束时，两物体之间或一个物体的各部分之间的温度相同了，这是一种比较“均匀”的状态。在热传递过程中，系统可以自发地从比较不均匀的状态变为比较均匀的状态。

一个箱子被隔板分为左右两室，左边有气体，右边是真空。一旦隔板撤去，气体会从左向右膨胀。气体分子集中于一侧的状态，是比较“不均匀”的状态，而气体分子平均地分布在左右两室，这是比较“均匀”的状态。这也是个不可逆过程，过程的方向是从比较不均匀的状态变为比较均匀的状态。

比较不均匀的状态是比较有序的状态。例如图2.5-1中“分子集中于左室，右室没有分子”，这是一种秩序，而所有分子均匀分布在两室，属于没有秩序。这就好像学生做操，按一定规则站队，比较有序，而解散之后的杂乱分布，比较无序。



**图2.5-1 自由膨胀过程的方向是从比较不均匀的状态变为比较均匀的状态**

从微观的角度说，热传递过程也是从比较有序的状态变成比较无序的状态。例如，物体甲的温度比乙高，说明甲的分子的热运动比较剧烈，这是一种秩序。达到热平衡后两者的温度一样了，两个物体的分子的热运动没有区别了，变为无序。

生活中的例子也很多。一座高楼，砖、瓦、钢筋、玻璃的排列整齐有序；爆破后倒塌成一堆废墟就杂乱无序了。一树绿叶，排列有序；秋风一吹，叶落遍地，就乱糟糟无序可循了……

概括以上分析我们认识到，系统自发的过程总是从有序变为无序的。前面已经知道，系统总是从熵比较小的状态变为熵比较大的状态，由此可见，**熵是表征系统的无序程度的物理量，熵越大，系统的无序程度越高**。

## 科学漫步

**生命和熵**

把水洒在地上，水就会渗到泥土中；把颜料放到水里它就会均匀地扩散开，这都是符合热力学第二定律的。但是，生物界不少过程却与此相反。例如，生长在干旱田地里的西瓜，水分不仅不会从西瓜渗到泥土里，反而会从泥土里聚集到西瓜中。海带和紫菜也能把分散在海水里的碘集中起来，这就是生物的“富集现象”。初看起来，这些现象似乎与热力学第二定律不一致。此外，生命体本身就是一个高度有序的系统，它由那么多细胞组成多种组织，形成多种有特定职能的器官和多种生理系统，共同保证着生物的生命活动。而这些居然是从嚼碎的食物变化而来的！

生命系统也是自然界的一部分。如果自然界的自发过程总是从有序走向无序，那么怎么会从中产生高度有序的生命体呢？

1944年，奥地利物理学家薛定谔指出，生命活动必然服从已知的物理学定律，包括热力学的基本原理。他还指出，生命体在其内部时时刻刻都在“制造”着熵，即熵在增加着，这是符合熵增加原理的。的确，生命活动是一个耗散过程，从食物的发酵到人的劳作，都要生热。在能量的耗散过程中，熵要不断增加，即无序性和混乱性增加。对于生命来说．熵达到最大值就是死亡。所以，要活着，生物有机体就必须使自身保持低熵的状态，如何能做到这一点呢？

薛定谔回答说：“靠吃、喝、呼吸，专门的术语叫‘新陈代谢’。”他还进一步指出：“新陈代谢的本质，就是使有机体成功地消除它自身内部不断产生的熵。”这就是说，通过新陈代谢活动，降低生命有机体的熵，来抵消生命活动中产生的熵的增加，从而使自身维持在一个稳定的低熵状态。所以，薛定谔认为有机体是依赖熵的减少来生存的。这就是生命的热力学基础。



**图2.5-2 摄取“秩序”**

热力学第二定律告诉我们，一个与外界没有物质和能量交流的封闭系统，它的熵只能增加，不能减少。但是，生命有机体却是一个开放系统，它不断地吃、喝、呼吸．又不断地排泄，生命体与外界不断有物质和能量的交流，在这种交流中，它一面从外界摄入低熵的物质，一面向外界排出高熵的物质，使有机体维持在低熵状态。一旦生物有机体同他生存所必需的环境隔离开来，成为一个孤立系统，那么机体就会死亡、腐烂，走向无序。

## 问题和练习

1．地球上的最高气温和最低气温相差多少摄氏度？

2．根据你对熵增加原理的理解，举出一些系统从有序变为无序的例子。

3．自然过程的方向性是从有序状态自发地转向无序状态。如何根据这种理论说明热传递和做功生热两种过程的不可逆性？

1. 在表示温度的差值时．K与℃的意义相同，因此分别以K和℃为单位的物理量可以相加减。 [↑](#footnote-ref-1)