

简明熵概念

刘正荣

ZJL@CS.Stanford.EDU

此内容由人工智能(AI)辅助翻译, 若未达意, 请查阅[原文](#)

前言

尽管熵的概念很重要, 但它仍被广泛误解。本文旨在以简明直观的方式阐明这一概念。热力学第二定律指出, 在一个孤立系统中, 熵永不减少, 这一定律通常被视为普适的原理。本文将探讨支撑该定律的物理过程, 以揭示其真正的本质。通过这种理解, 我们会发现第二定律并不像人们普遍认为的那样具有普适性, 因为在许多情况下, 熵实际上是可以减少的。最后, 我们将讨论经典熵定义与统计力学熵定义之间的区别——这两种定义长期以来被认为是等价的。

熵的直观解释

在经典热力学中, 系统的[熵变被定义](#)为在可逆过程中, 从外界传递到系统中的微小热量与系统在传热过程中瞬时温度之比:

$$(1) \quad dS = \frac{dQ}{T}$$

其中, T 为系统的绝对温度, S 代表熵, dQ 表示传递的热量, 而 dS 是由于引入热量而引起系统的熵变化。该定义仅描述了熵的变化过程, 而未揭示熵本身的物理本质。

为了理解熵的本质, 让我们考虑一个质量为 m 的气体系统, 为了简讨论过程, 并假设在一个较小的温度范围内, 其比热容 c 保持不变。基于这些假设, 方程 (1) 中定义的熵可以用由于吸热而引起的温度变化来表示:

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

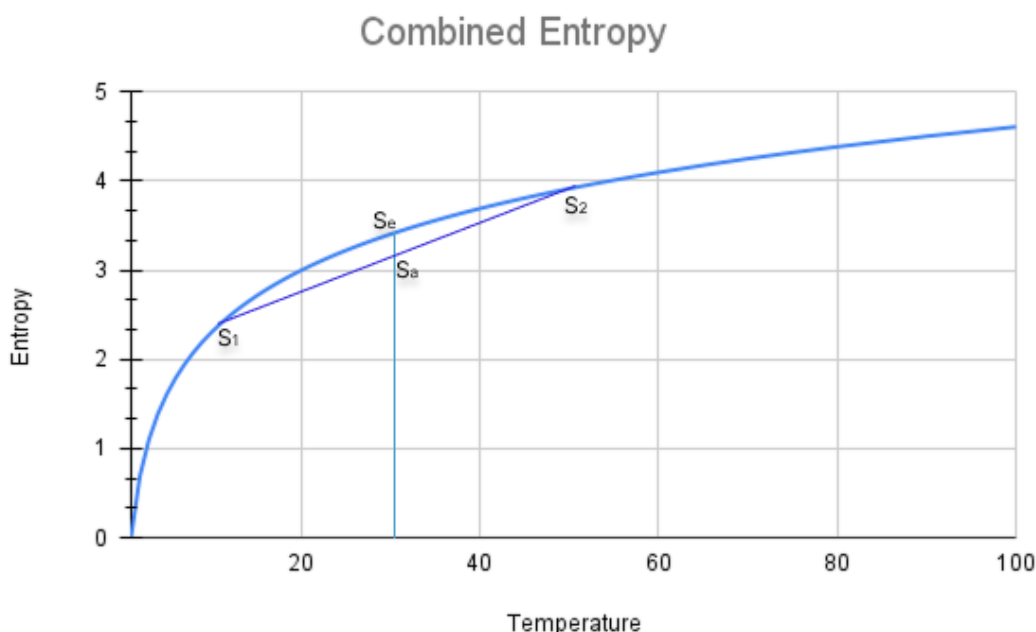
对温度从 T_0 到 T 的范围进行积分, 可以得到:

$$(3) \quad S = mc(\ln(T) - \ln(T_0))$$

其中, T_0 表示初始温度, 在本例中视为常数。将起始温度取为 1 K 并合并常数项, 方程可以简化如下:

$$(4) \quad S = k \ln(T)$$

在此方程中, k 为常数。该表达式表明, 系统的熵 S 随温度 T 的对数成比例增加, 即当系统吸收热量时, 温度升高, 而熵也随之增加, 如下图所示。



换句话说，随着热量加入系统，温度升高，熵也随之增加——但更重要的是，这种增加仅在系统达到平衡态时与温度的对数成正比。

热力学第二定律所揭示的物理本质

上述简化系统，在不丧失其普适性前提下，为理解熵的概念提供了一个直观解释。举例而言，考虑两个质量相同、但温度和初始熵分别不同的系统，其初始熵分别为 S_1 和 S_2 。它们的平均熵 S_a 可视为合并系统的初始熵。随着两个系统相互作用并进行热量交换，达到平衡状态时的总熵变为 S_e 。如上图所示，合并系统平衡时的总熵始终大于两个单独系统初始熵的平均值，表明系统按热力学第二定律所描述的熵增方向演化。本质上，孤立系统内的熵变由能量分布的不均匀性驱动，并反映了能量向平衡时均匀分布状态演化的自然趋势。

这种熵增变化的方向性趋势并不仅限于上述特例，而是一种更普遍的现象。考虑两个温度分别为 T_1 和 T_2 （且 $T_2 > T_1$ ）的系统。当这两个系统互动时，一定量的热量 dQ 从高温系统流向低温系统。根据定义(1)，两个系统的总熵变化为：

$$(5) \quad dS = \frac{dQ}{T_1} - \frac{dQ}{T_2} = \frac{dQ}{T_1 T_2} (T_2 - T_1) > 0$$

由于 $T_2 > T_1$ ，合并系统的熵总是增加的，表明系统的演化自然沿着熵增加的方向进行。系统在平衡状态下达到其最大熵，此时其能量——包括物质的分布——完全均匀。如果系统尚未达到这一最大值，它将继续发生内部演化，直到实现平衡。一个处于平衡态的系统并非没有内部变化，只是熵不再增加了。换言之，一个能量不均的系统一定是非平衡系统，其熵没有达到最大值。一个熵达到最大值的系统必须是一个平衡系统。因此，熵最大化趋势描述的是系统趋于平衡态演化的物理本质。室温下，水杯中的冰块会自发融化，使能量分布更加均匀，便是这种自然趋势的体现。

系统的演化由能量交换所驱动。在受排斥相互作用支配的系统中，能量——以温度的形式体现——通常从高密度区域流向低密度区域。类似的扩散趋势同样适用于势能和动能。因此，此类系统在平衡态下会趋向于空间上的均匀分布。这种行为体现了热力学第二定律所描述的演化特性，即在定义(1)中给出的熵表达形式下，系统演化与熵增方向一致。

热力学第二定律的局限性

需要注意的是，表达式(5)的推导依赖于一个直观假设：热量总是沿温度梯度由高温流向低温。该假设通常适用于以排斥相互作用为主导的系统——例如，由价电子间静电排斥力决定分子行为的气体。在此类系统中，粒子倾向于扩散，从而促进混合并沿温度梯度自发传递热量。热量自然从高温流向低温的观念长期以来被视为自然界的内在属性，并被隐含地嵌入到各种相互作用系统的模型中。表达式(5)在这一前提下自然成立，并常被用作“熵不会减少”这一命题的理论基础。这种定向演化趋势也因人们对以排斥相互作用为主的系统的日常观察而得到进一步强化。

然而，[这一假设在以吸引力为主导的系统中失效](#)，尤其是在大尺度环境。虽然小体积的气体通常能够充分混合并保持均匀分布，但在行星尺度上，大气往往被分层为具有不同温度的多个层次。尽管温度差异可能在某些区域引发有限的对流，导致熵增，但地球大气的大尺度分层结构主要受重力支配。换言之，如果不存在重力作用，空气分子的温度和密度最终将趋于均匀分布，以使整个系统的熵达到最大。然而，真实大气的熵并未达到这种最大状态，这似乎与依据热力学第二定律相悖。

黑洞附近能量流动并不遵循通常的能量梯度方向。由于黑洞巨大的引力作用，其周围的辐射——包括热能——被吸入其中。此外，根据爱因斯坦的质能等价原理，周围的物质代表着高度集中的能量形式，同样被黑洞吞噬。星际空间的平均温度接近绝对零度，而黑洞的温度则高得多。在这种情况下，能量实际上从低温环境流向高温天体，从而导致黑洞及其周围空间这一组合系统的总熵出现净减少。

同样，宇宙的演化表现出能量的局部聚集，而非均匀扩散，这与热力学第二定律所预期的情况正相反。在重力的作用下，恒星、星系及其他天体被认为是由能量密度较低的巨大宇宙气体云形成。当这些气体云在引力作用下坍缩时，物质向其质心集聚，形成高度集中的能量结构以及更有组织的系统，如行星、恒星、中子星和黑洞——这些过程可被视为第二定律所描述过程的逆向表现。

在足够强的吸引力作用下，例如库仑相互作用，这种反梯度热流也可能在小尺度上发生。一个例子是过冷水——液态水被冷却至冰点以下但尚未结冰。当受到扰动时，水会开始结冰，即使在隔离的容器中也是如此。在水结冰过程中，会释放与分子间键形成相关的热量，这些热量被容器吸收，使其升温。在这种情况下，热量从较冷的水流向较温暖的容器，展示了能量从低温系统向高温系统转移的现象。这个例子表明，在特定条件下水自发聚集结成冰的过程并非不可能。更一般地说，结晶过程中能量的交换也代表着能量从低温体缓慢流向高温环境的过程。

这些例子表明，在受引力等吸引相互作用支配的系统中，熵的减少并不罕见，尤其是在大尺度的引力主导系统中。根据爱因斯坦的质能等价原理，物质是一种高浓度的能量形式，因此，引力会驱动能量的聚集。在引力作用下，各种形式的能量——包括辐射能、势能和动能——都倾向于在巨质量天体(例如黑洞)附近发生集聚。由此可见，能量从高密度区域向低密度区域弥散的普遍假设并非普适规律，而只是由排斥相互作用主导的小尺度系统所具有的特征。

热力学第二定律主要刻画的只是由排斥相互作用作用主导的系统中某一类现象。此外，宇宙中系统的演化并不总是如第二定律所暗示的那样沿着单一、不可逆的方向进行；它也可能表现出周期性或可逆性的行为，例如单摆的振荡或可逆化学反应。归根结底，宇宙演化的本质源于不同形态能量之间的持续转化——这一过程在更为全面的框架中得到揭示，即[回归原理](#) (Restoration Principle)。

统计力学熵

除了经典热力学定义(1)之外,路德维希·玻尔兹曼还提出了基于系统可及微观状态数量及其概率的统计熵定义。为便于理解,若假设所有微观状态具有相同的概率,则该定义可以简化为:

$$(6) \quad S = k_B \ln(N)$$

在该定义中, k_B 表示玻尔兹曼常数, N 表示系统可能的微观态总数。一个微观态对应于系统所有组成部分的一个特定排列。尽管该形式较为简化,但它已提供足够的洞察,使我们能够将其与经典的熵定义进行直接比较。

尽管玻尔兹曼通常被认为通过分析系统组成部分的微观行为建立了统计熵与经典熵定义的等价性,但这两种定义在本质上是不同的——尤其是在比较原始定义(1)与统计定义(6)时。前者描述系统能量分布的宏观状态,而后者则描述其微观组成的概率分布。在统计定义下,系统演化趋向于其组成部分的最可能排列;而在热力学定义下,系统趋向于能量的均匀分布。这两种分布在以排斥相互作用为主的系统中可能一致,因为组成部分自然倾向于扩散。然而,统计熵的概念更为广泛——例如,它可以仅根据棋盘上棋子的随机放置情况来量化无序程度,这一度量与能量完全无关,完全超出了热力学的范畴。

此外,模糊性是统计熵定义面临的一个主要挑战,因为微观态的概念缺乏精确且普遍认可的定义。例如,从数学上来看,一个1米和一个10米的线段都包含相同数量的点——都是不可数无限集合。因此,1,000立方米的空間并不比1立方米的空間包含更多的位置点。因此,仅基于空間范围来断言气体分子在较大容器中能够访问更多微观态并不严格。这种概念上的模糊性限制了统计熵定义的实际应用,这也是化学家通常依赖热力学定义的原因,该定义基于可测量的物理量,如温度和热能。

当系统温度接近 0 K 时,这两种熵的定义之间的差异变得尤为明显。在此极限下,根据定义(6)以及基于微观状态概率的原统计熵定义,系统仅能占据唯一可及微观状态,对应于零熵。相比之下,热力学定义预测了截然不同的行为:当温度趋近 0 K 时,其倒数趋向无穷大,从而导致定义(1)下的熵也趋向发散。具体而言,如方程(4)中所示的例子,熵在温度趋近 0 K 时趋向负无穷。此外,方程(4)表明,熵在 1 K 时达到零,而非统计定义(6)所暗示的 0 K 时为零。由于在 1 K 时任何系统的可及微观态数都必须大于 1,因此根据统计定义(6),其熵应当大于零。这种不一致性突显了统计与经典热力学两种熵定义之间的本质差异。

结论

宇宙中的一切都以某种形式的能量而存在包括物质本身。任何系统的演化都源于系统趋向能量平衡的倾向,这一过程由能量在不同形式之间的持续转化所驱动。系统演化不仅表现为不可逆的单向变化,也体现为周期性的可逆过程——这些现象正是更为广泛的**回归原理**所揭示的。通过观察熵的变化,热力学第二定律 仅仅描述了部分物理现象。尽管熵的统计定义刻画了系统成分的概率性再分布,并与主要由排斥作用支配的系统中所观察到的演化趋势相符,但其本身并未揭示驱动这些转变的本质物理机制。

版本更新

- 10/20/2025: 本文在斯坦福初始发布
- [11/01/2025: 在Zenodo上发表](#)
- [12/18/2025: 增加相关文章摘要连接](#)

相关文章摘要链接

- <https://cs.stanford.edu/people/zjl/abstractc.html>, [PDF](#)
- <https://sites.google.com/view/zjlc/>, [PDF](#)
- <https://xenon.stanford.edu/~zjl/abstractc.html>, [PDF](#)
- <https://doi.org/10.5281/zenodo.17972005>, [PDF](#)

相关文献

- [热力学中的错误概念 \(PDF: DOI\) \(中文: DOI\)](#)
- [克鲁克斯辐射计旋转的驱动机制 \(PDF: DOI\) \(中文: DOI\)](#)
- [布朗运动的原动力 \(PDF: DOI\) \(中文: DOI\)](#)
- [温度是分子平均动能的标志吗? \(PDF: DOI\) \(中文: DOI\)](#)
- [绝对零度的本质 \(PDF: DOI\) \(中文: DOI\)](#)
- [能量转换三角 \(PDF: DOI\) \(中文: DOI\)](#)
- [热膨胀是由于粒子振动引起的吗? \(PDF: DOI\) \(中文: DOI\)](#)
- [超流体不是流体 \(PDF: DOI\) \(中文: DOI\)](#)
- [为什么相变温度保持恒定 \(PDF: DOI\) \(中文: DOI\)](#)
- [摩擦为何会产生热量? \(PDF: DOI\) \(中文: DOI\)](#)
- [简明熵概念 \(PDF: DOI\) \(中文: DOI\)](#)
- [熵可以减少 \(PDF: DOI\) \(中文: DOI\)](#)
- [回归原理 \(PDF: DOI\) \(中文: DOI\)](#)
- [金属中是否存在自由电子海? \(PDF: DOI\) \(中文: DOI\)](#)
- [电子通道: 导体超导统一论 \(PDF: DOI\) \(中文: DOI\)](#)
- [低温和高温超导统一理论 \(PDF: DOI\) \(中文: DOI\)](#)
- [LK-99的局限和意义 \(PDF: DOI\) \(中文: DOI\)](#)
- [地球磁场超导起源说 \(PDF: DOI\) \(中文: DOI\)](#)
- [关于质量的本质问题 \(PDF: DOI\) \(中文: DOI\)](#)
- [从万有引力定律到广义相对论的演化 \(PDF: DOI\) \(中文: DOI\)](#)
- [爱因斯坦质能方程的最简单推导 \(PDF: DOI\) \(中文: DOI\)](#)
- [如何理解相对论 \(PDF: DOI\) \(中文: DOI\)](#)
- [数学并非科学 \(PDF: DOI\) \(中文: DOI\)](#)
- [潮汐能并非可再生能源 \(PDF: DOI\) \(中文: DOI\)](#)
- [AI 知识污染 \(PDF\) \(中文\)](#)
- [DeepSeek pk ChatGPT \(PDF\) \(中文\)](#)