熵的产生与应用：热力学历史和现代发展角度分析

薛茵午

摘要

本文以工程热力学的发展历史为引，简介了热力学的发展历史，其中重点通过详细的公式推导, 对熵的概念与产生做了详细的讲解和概念阐释, 同时详述了熵的历史发展关键节点, 并给出了熵在多个领域的应用范围，分析了当前熵的实际应用前景。

为了更好地说明熵理论的应用，本文以电潜泵的熵产分析为例, 给出了一个熵的连续介质热力学的效率分析应用案例。并通过公式推导等方法，简要阐述了在三维电潜泵有限元模型建立中的熵产的计算方法，通过此设计案例说明了熵在效率优化计算中的应用方案。

一、 研究背景与意义

热力学的发展史可以前溯至1650年左右的 Otto 真空泵和 Magdebug 半球实验[8]。在对于真空泵和半球闭口系统的研究中, Boyle 和 Hook 等发现压力，体积和温度这三个基本状态参量的关系, 建立了玻意耳定律(也即气体的状态方程)。二是卡诺热机的研发及其效率研究显著促进了热力学这一学科的发展。1854年, Kelvin和 Scots-Irish 最初将热力学定义为一门连续体热量与力, 以及热与电关系的学科[8]。就熵概念而言，卡诺热机热转化效率与能量耗散的研究, 对熵的提出和产生起了极大的推动和发展概念。而熵的定义，是克劳修斯在1856年提出的[7], 目前共有1856,1862和1865年的三个定义, 且熵的1862年定义, 成为热力学第二定律的建立基础。熵的提出和分析应用, 是热力学史上里程碑式的突破之一。

熵最初的产生是为了描述在可逆过程中的不可补偿变化(如体积的自主膨胀，热量由高温向低温传递等等), 而现在也可以理解为描述系统无序程度的一个物理量。有的教材上也使用和功量类比的方法来定义熵的概念。熵的微分定义为：

$$\delta Q = TdS$$

其中S为系统的熵, 而dS为熵增。

在工程热力学中广泛应用的熵，也是连续介质力学的重要研究内容之一，熵增对应于系统的热传导部分，在连续介质的热力学研究中不可或缺。尤其在连续介质的流体动力学研究中，热力学影响流体的密度，流动过程及其应力分布，因而熵在连续介质力学的研究中也得到了广泛应用。

二、 熵研究的历史由来

熵的研究起始于1800年德国工程师卡诺(Sandi Carnot)对热机效率的详细研究, 卡诺研究热机效率的过程中，发现热机工作的条件除了带有热量的体之外还需要有一个低温物体来形成温度差[2], 从而促使热量传递和驱动热机进行运转。

根据这个原理, 卡诺设计出了卡卡诺热机，其中以最大可能效率进行工作的热机是可逆热机。可逆热机可达到最大的效率, 即消耗热量全部转化为有用功的效率。从而卡诺提出了热机的最高效率理论: 不可能从单一热源吸收热量，将其全部转化为功，而不产生其他影响(1851年开尔文表述)。这是我们所熟知的热力学第二定律。热力学第二定律的提出是促使熵概念产生的重要原因。

卡诺可逆热机的工作如图1所示, 其基本工作原理是如图2所示的卡诺循环。在图2所示的卡诺循环中, 过程a吸热q_1, 过程c放热q_2, 而过程b,d为可逆绝热过程。

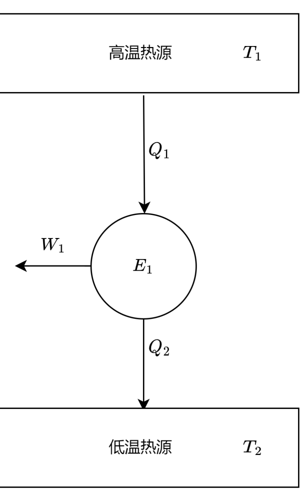

图 1: 热机工作原理

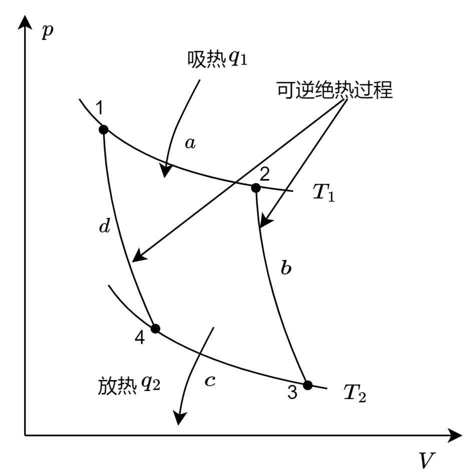

图 2: 卡诺循环示意图

我们通过理想气体状态方程$pv = RT$, 求解一个等温过程的膨胀功, 有:

$$w = \int_1^2 pdv = \int_1^2 \frac{RT}{v} dv = RT \ln \frac{v_2}{v_1} = RT \ln \frac{p_1}{p_2} \tag{1}$$

此时, 左图热机E_1的工作过程实际上是右图中1234的卡诺循环过程。吸热过程热机吸热q_1从状态1变为状态2, 则吸热完全转变为做功, 而放热过程中热机放热q_2从状态3变为4:

$$w_1 = RT_1 \ln \frac{v_2}{v_1} = q_1 \qquad w_2 = RT_2 \ln \frac{v_4}{v_3} = -\ln \frac{v_3}{v_4} = -q_2 = \frac{q_1 - q_2}{q_1}$$

则有热机的效率等于循环中做的总功与从高温热源吸收的热量之比:

$$\eta_t = \frac{w_1 + w_2}{q_1} = \frac{RT_1 \ln \frac{v_2}{v_1} - RT_2 \ln \frac{v_3}{v_4}}{RT_1 \ln \frac{v_2}{v_1}} = \frac{T_1 \ln \frac{v_2}{v_1} - T_2 \ln \frac{v_3}{v_4}}{T_1 \ln \frac{v_2}{v_1}} \tag{2}$$

由于b, d为绝热的可逆过程,$\delta q = 0$, 可以推导出理想气体的绝热过程方程(过程略去):

$$\frac{dp}{p} + k\frac{dv}{v} = 0 \qquad p_1 v_1^k = p_2 v_2^k$$

其中$k = \frac{c_p}{c_v}$为定压比热容与定容比热容之比, 是常量, 因而容易推导出绝热过程满足如下方程:

$$\left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{k-1} = \frac{T_1}{T_2}$$

从而在b, d过程中, 有:

$$\frac{v_2}{v_3} = \frac{v_1}{v_4} = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{\frac{1}{k-1}} \qquad \frac{v_3}{v_4} = \frac{v_2}{v_1}$$

上式化为:

$$\eta_t = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{q_2}{q_1}$$

因而在可逆热机的工作中,总有如下量守恒:

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$$

因此我们将$\frac{Q}{T}$定义为一个新的物理量并称为熵。熵是一个和能量有关的物理量, 且在可逆热机的工作过程中, 熵保持不变，是守恒量。

三、 熵的发展与应用

如前文所述, 熵的定义是由克劳修斯(Clausius)提出的。随着热力学的发展, 熵在多个不同领域的研究内容上均得到了应用。而除了熵的定义引入和提出以外, 熵的发展历史上还有几项重要的发展和突破，在下文中会列举几个较为详细的例子:

其一是1872年玻尔兹曼熵公式的提出。玻尔兹曼公式是使用系统的混乱程度，对熵的表示使用了一个全新的定义。第一次给出了使用混乱程度表达的熵公式[7]。将熵和系统混乱程度联系起来, 得出了玻尔兹曼熵公式:

$$S = k \ln \Omega$$

其中 k 为玻尔兹曼常量, Ω 表征了系统的混乱程度。

其二是麦克斯韦针对于熵增原理, 做的著名的热箱(也称为"魔鬼箱")实验[2], 对熵解释为系统内部混乱程度的例子有了一个很好的阐释。并得出将无序状态分开成为有序状态所需要做的熵增量, 必定大于有序状态扩散为这个无序状态的熵的减少量这个结论, 这也成为了在统计物理学中的熵的重要定义。

其三是吉布斯熵公式的提出[7], 吉布斯熵公式是对玻尔兹曼公式进行概率分配和加权, 从而建立的局部的熵和整体熵的关系, 建立宏观状态和微观状态的联系[4]。其基本假设是使用无限个玻尔兹曼系统的结合体采用积分的分析方法列出对应的方程。Gibbs熵公式将系统的宏观熵和各个部分微观状态的熵联系起来, 成为整个系统熵的重要的分析方式。

其四是1932年，冯·诺依曼提出了冯·诺依曼熵[11]。冯·诺依曼熵是吉布斯熵在统计力学和量子统计力学领域的推广, 也是量子力学的数学框架的重要组成部分之一。在此之后，另外一个重要节点是香农熵的提出[3]，香农熵是1948年, Shannon 发表的论文 A Mathematical Theory of Communication 中提出的，后在信息通信领域得到了广泛的应用。

目前, 熵的概念已经广泛渗透到我们生活的各个领域中, 除了进行热力学领域的工程热力学热传导效率分析以及连续介质力学领域的湍流与混沌分析以及软物质介质的状态分析以外, 还用于当今的高精尖技术如量子物理分析以及量子通信; 也应用于当代的计算机网络和深度学习领域中[13]。其中深度学习这一方面最有代表性的是决策树的熵计算方法, 以及分类机的熵损失函数的定义，通过减小对应的熵, 得到和实际更加符合的预测方案等等。下文将通过一个案例，说明熵的实际应用, 更加贴合实际地阐明了熵和现代实际研究中的意义所在。

四、 熵的现代发展与应用案例

熵在当今科学研究的分析以及应用中，也被广泛使用到不同的领域。目前就连续介质力学方面而言, 熵分析方法在生活设计中的应用例如空调系统制冷制热的热效率与系统网络分布的最优化设计方案, 优化空调系统分布, 设计出促进空气流通和更舒适高效的换热方式和结构分布方案。相应地，流体运动与传热更是熵在连续介质力学研究的主要方向之一。熵在软物质流动分析，连续流体介质中粒子运动的统计力学分析中, 也有广泛的应用。

下面我们以一个案例来说明熵理产论的实际应用。下面的设计方法使用熵理论在电潜泵的设计中考虑不同部位的熵产生大小, 分析不同部位的能量损失情况, 从而优化电潜泵效率。

在对于电潜泵的理论分析中, 由于熵是反映能量的物理量, 因此熵产的大小反映了能量耗散的多少。通过熵产分析和减小各个部位的熵损失, 我们可以有效分析出泵体不同部位的熵损失情况并进行设计优化, 从而提高电潜泵的整体效率。[1]

电潜泵的计算模型如图4所示, 由于熵的计算公式为$S = \frac{Q}{T}$, 而流体流动的耗散公式Q在较为复杂的情况下, 会和速度梯度的平方项有关(表达式较为复杂, 略去)。从而我们可以表示出流动过程中的时均过程的熵产公式。时均过程的熵产公式可以通过取流体微元分析熵产和积分平均获取。我们将公式简要做如下推导。

首先, 我们根据牛顿内摩擦定律并联系N-S方程, 先给出流体的粘性力公式作为已知条件：

$$f_{sx} = (\frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zx}}{\partial z}) = \left[\frac{\partial}{\partial x}(2\mu\frac{\partial u}{\partial x}) + \frac{\partial}{\partial y}\mu(\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y}) + \frac{\partial}{\partial z}\mu(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z})\right]$$

则从上述公式中可以看出, 流体微元各个方向的粘性力分量如下:

$$[\sigma] = \begin{bmatrix} \tau_{xx} & \tau_{yx} & \tau_{zx} \\ \tau_{xy} & \tau_{yy} & \tau_{zy} \\ \tau_{xz} & \tau_{yz} & \tau_{zz} \end{bmatrix} = 2\mu \begin{bmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} & \frac{1}{2}(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}) & \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \\ \frac{1}{2}(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}) & \frac{\partial v}{\partial y} & \frac{1}{2}(\frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial z}) \\ \frac{1}{2}(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z}) & \frac{1}{2}(\frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial z}) & \frac{\partial w}{\partial z} \end{bmatrix}$$

此时, 传统力以摩擦方法将能量转变为内能后散失。摩擦产生的热量的速率等于粘性力的功率, 而对于应力张量的做功功率计算, 我们在流体内部取如图3的微元体并分析x方向应力做功, 在对应方向的面上, 单位时间内做功为左右侧面之和。需分别进行考虑和叠加得到总功。

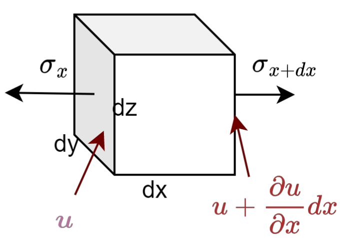

图 3: 应力功率分析流体微元示意图

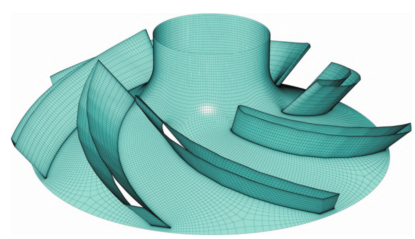

图 4: 电潜泵计算模型示意图

我们先仅考虑微元体x方向的热量产生情况, 得到一维的熵产公式：

$$\dot{Q}_{V,tot} = P = -\sigma_x u dydz + (\sigma_x + \frac{\partial \sigma_x}{\partial x})(u + \frac{\partial u}{\partial x}dx)dydz = \sigma_x \frac{\partial u}{\partial x}dxdydz$$

我们上述的计算推广到三维情况, 得到公式为(其中∇V为速度的梯度, 是二阶张量):

$$\dot{Q} = \frac{\dot{Q}_{V,tot}}{dxdydz} = \boldsymbol{\sigma} : \nabla V$$

则将上述的部分进行代入, 则有公式:

$$\dot{S}_V = \frac{\dot{Q}}{T} = \frac{\mu}{T}\left\{2\left[(\frac{\partial u}{\partial x})^2 + (\frac{\partial u}{\partial y})^2 + (\frac{\partial u}{\partial z})^2\right] + \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}\right)^2\right\}$$

上述公式即为常用于水轮机的时均项熵产公式[9]。但存在湍流的情况下, 还会导致额外熵产。需要说明的是, 湍流下的公式实际上是使用速度脉动量来进行表示的，即将湍流速度视为时均量u与脉动量u'之和, 计算后在原先的时均熵产上加上脉动的熵产量即可[1]。在一般情况下, 可以使用对应湍流模型的熵产公式。例如 SST $k-\omega$湍流模型的熵产公式如下:

$$\dot{S}_T = \beta\frac{\rho w k}{T}$$

其中, ω为湍流涡频率, k为湍动能, β为常数。

在熵产过程中, 壁面的摩擦效应也是熵产中不可忽略的一部分，单位面积上的熵产可以通过对壁面剪应力做功进行积分得到:

$$\dot{Q}_W = \frac{\tau dxdy \cdot v}{dxdy} \qquad \dot{S}_W = \frac{\tau \cdot v}{T}$$

将总的熵产率表示为上述三项熵产之和[1]并进行有限元计算, 可以得出整个电潜泵不同位置的熵产分布, 进而可以对相应位置的流动等设计进行对应的优化。另外需要说明, 计算中忽略流体内部热源熵产, 如果存在内热源, 则需要对$\dot{S}_V$计算公式进行修正[10]。

五、 结论

熵的概念是我们研究能量以及机械工作效率的重要概念之一, 除了在工程热力学效率分析等领域有广泛的应用以外, 还应用于流体热流耦合力学分析以及连续介质的力学, 热力学计算以及优化设计等等方面。除此之外, 熵在量子物理力学中也可以应用于混沌分析以及量子纠缠定量计算, 量子通信等等领域。同时利用熵分析可以对信息压缩方法与信息压缩效率等等方面的保留率进行分析, 从而研发新的信息压缩和传输方式。

通过进行熵的分析建模以及有限元计算等等, 可以对目前的很多结构建模以及进行有限元分析, 从而计算结构的效率, 为优化机械结构提供指导方案。由此可见, 熵的概念不仅在当今的高新科技领域有广泛的应用, 而且可以将其应用于现代力学工业设计的方方面面, 融入我们的日常生活之中。因此广泛开展对熵的研究, 既是高新科技的发展要求, 也是在当今力学, 工业与信息行业多种领域行之有效的设计优化方法。

参考文献

[1] 张绍广,杭建伟,施宇晖等.基于数值模拟与熵产理论的电潜泵内流特性[J].排灌机械工程学报:1-8[2023-07-15].

[2] A Brief History of Entropy. Manish Kausik H.
https://towardsdatascience.com/a-brief-history-of-entropy-chapter-1-9a2f1bc0d6de

[3] Tse, Hei. (2022). The Definition and Application of Entropy. SHS Web of Conferences. 144. 01016. 10.1051/shsconf/202214401016.

[4] Boltzmann Entropy, Gibbs Entropy, Shannon Information.
https://research.engineering.nyu.edu/ jbain/physinfocomp/lectures/03.BoltzGibbsShannon.pdf

[5] Boltzmann's entropy formula.
https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Boltzmann%27s_entropy_formula&oldid=1164548005

[6] History of entropy
https://en.wikipedia.org/wiki/History_of_entropy

[7] Entropy (statistical thermodynamics)
https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Entropy_(statistical_thermodynamics)&oldid=1143513230

[8] Thermodynamics
https://en.wikipedia.org/wiki/Thermodynamics

[9] 卢金玲,王李科,廖伟丽等.基于熵产理论的水轮机尾水管涡带研究[J].水利学报,2019,50(02):233-241.

[10] Sahin Z A. Entropy generation and pumping power in a turbulent fluid flow through a smooth pipe subjected to constant heat flux[J]. Exergy, An International Journal,2002,2(4).

[11] Von Neumann entropy
https://en.wikipedia.org/wiki/Von_Neumann_entropy

[12] Tat H T. The Definition and Application of Entropy[J]. SHS Web of Conferences,2022,144.

[13] Entropy (information theory)
https://en.wikipedia.org/wiki/Entropy_(information_theory)