

大气的热力学总熵^{*}

张学文 马 力

(新疆气象科学研究所, 乌鲁木齐, 830002)

提 要

在考虑了大气各化学成分的熵、扩散引起的熵增加和位温在大气中的分布以后, 求得全球大气总熵为 $3.56 \times 10^{22} \text{ J/K}$ 。本文给出从位温求熵的新公式, 还发现不同位温占有的大气质量遵守概率论中的 Gamma 分布。

本文还就热力学熵与信息熵的关系作了有启发意义的讨论。

关键词: 熵; 位温; 大气热力学。

一、引 言

地球大气共有多少物质? 有多少能量? 至今这类问题已经基本弄清楚了。那么大气有多少熵呢? 这是近年才提出的问题。

在天气学中我们对与熵密切相关的位温是早有研究了。可是把围绕全球的大气作为一个热力学系统看待, 并进行相应的熵的收支平衡分析, 则仅是在近 10 年才有所开展^[1, 2]。

我们认为分析大气熵的总量、主要形态、收支平衡等方面的问题对认识大气演化与维持是至关重要的。它连同熵原理一起, 有望使我们对大气环流与演化有新的认识。

本文的中心工作是计算全球大气热力学熵的总量。这犹如过去设法计算大气的质量是多少、能量是多少那样, 都是大气研究的基本工作。

本文包括如下 4 个主要问题:

- 标准状态下一克空气的热力学熵;
- 任意位温下一克空气的热力学熵的新计算公式;
- 平均状态下大气中不同位温的大气质量各有多少;
- 用以上数据算出全球大气的热力学总熵。

二、标准状态的空气熵

化学中把一个大气压 (1013 hPa) 25℃ 的热力条件称为标准状态。这时 1 克分子 (1 mol) 某种化学物质的熵值是可以从有关手册、书籍中查到的。大气中的主要化学成

1990 年 5 月 29 日收到, 1991 年 2 月 6 日收到再改稿。

^{*} 国家自然科学基金资助项目。

分为氮(N_2)、氧(O_2)、氩(Ar)、水汽(H_2O)。现将查得^[3,4]的有关克分子熵(摩尔熵)的数据统一列表1中。

表1 计算1克空气熵的有关数据

项 目	单 位	氮(N_2)	氧(O_2)	氩(Ar)	水汽(H_2O)	合 计	注
(1) 摩尔熵	J/mol·K	191.5	205.1	154.7	188.7		
(2) 分子量		28.0	32.0	39.9	18.0		
(3) 含 量	g	0.753	0.231	0.013	0.003	1.000	
(4) 摩尔数	mol	0.02689	0.00722	0.00033	0.00002	0.03460	(3)/(2)
(5) 绝对熵	J/K	5.1500	1.4806	0.0504	0.0315	6.7124	(1)×(4)
(6) 信息熵	.nat *	0.1959	0.3270	0.0443	0.0043	0.5716	

* 依(3)式计算时对数的底为自然数 e, 信息论中把这样算得的熵称为 nat (纳特)

表1的第1行显示大气中几种成分在标准状态下的摩尔熵界于205.1(O_2)—154.7(Ar) J/mol·K之间。第二、三行分别列出对应的分子量和1克空气中的含量¹⁾。把第3行的数据分别以对应的分子量(第2行)除, 则得1克空气中对应成分的摩尔数(第4行)。

以摩尔数乘摩尔熵[表中(4)×(1)], 即得第5行。它表示1克空气中各种化学成分对应的熵值。其合计值为6.714 J/K, 它是标准状态下1克空气中各成分的熵的合计值。

6.714 J/K 能否认为是标准状态下1克空气的熵呢? 还不行。原因是当把几种纯化学成分从分离状态混合在一起时, 系统内部的混乱程度加大了。熵是混乱程度的计量, 所以把几种纯化学气体混合在一起时还引起了熵的加大。这就是热力学中讲的扩散过程引起的熵变化, 它过去也曾作为吉卜斯佯谬来讨论。图1对这种混合过程作了说明。

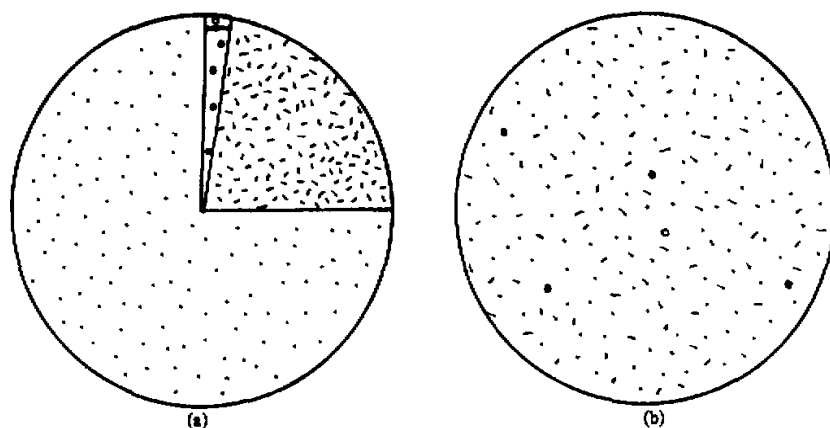


图1 4种气体混合后增加了熵(混乱度)

(a) 分隔开的4种空气成分, (b) 4种气体混合成空气

依文献[5], 几种气体物质在同温、同压下混合在一起引起的附加熵 Δs 为

1) 水汽含量是以大气平均含水量为标准的。

$$\Delta s = -R \sum_i n_i \ln x_i, \quad (1)$$

R 为通用气体常数, n_i 为第 i 种成分的摩尔数, 而 x_i 是 n_i 与参与混合的全部气体的总摩尔数 n ($n = \sum n_i$) 的比值 (≤ 1).

对 (1) 式也可改写成

$$\Delta s = nR \cdot \left(-\sum_i x_i \ln x_i \right). \quad (2)$$

现在设想做一种理想实验: 从混合好的空气中任取一个分子, 那么取出的分子恰为第 i 种成分的分子的概率 q_i 显然是 n_i/n . 即应为 x_i (依古典概率定义). 所以 (2) 式又可写成

$$\Delta s = nR \cdot \left(-\sum_i q_i \ln q_i \right). \quad (3)$$

而上式括号中的式子对应于信息论中的信息熵^[6], 换言之

$$\Delta s = nR \cdot (\text{信息熵}). \quad (4)$$

(3) 式中括号内各项的值已列于表 1 的第 6 行, 并以信息熵称之. 其合计为 0.5716 nat. 取 $R=8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$, $n=0.03460$ (表 1 第 4 行合计值, 即 1 克空气的摩尔数) 也代入 (3) 式得 $\Delta s=0.1643 \text{ J/K}$.

这个 Δs 应当与先前求得的表 1 中绝对熵的合计值 (6.7124) 相加, 从而求得 1 克空气在标准状态下 (1013 hPa, 25 °C) 的熵为 6.8767 J/K.

三、任意状态下的空气熵

如何从标准状态熵求出任意状态下的熵呢? 位温与熵的关系式恰好可以用来解决此问题.

气象上不仅把空气作为理想气体处理, 而且定义了位温 θ 为

$$\theta = T \left(\frac{1000}{p} \right)^{\kappa/c_p}, \quad (5)$$

其中 c_p 为定压比热, 压力 p 以百帕计量, 温度 T 以绝对温标计量. 而熵与位温的对数是成正比的^[7], 所以不难得出位温为 θ 、 θ_1 下的空气的熵 s 、 s_1 应当有如下关系:

$$s - s_1 = c_p \ln (\theta / \theta_1), \quad (6)$$

如果 c_p 指的是 1 克空气的定压比热, 则 s 就是 1 克空气的熵 (比熵). 过去人为地规定 $\theta=100 \text{ K}$ 时 $s=0$, 从而有^[7]

$$s = c_p \ln (\theta / 100). \quad (7)$$

显然, 这样求得的熵仅能用于对比分析, 而不具有绝对意义. 而有了表 1 的数据就使我们可以导出位温与熵的新公式, 它不仅取代了 (7) 式, 而且从位温可以求出绝对的熵值.

把标准状态的 $p=1013 \text{ hPa}$ 、 $T=273+25$ 代入(5)式求得 $\theta_1=296.9 \text{ K}$ 。依表 1, 此时 1 克空气的熵已求得其值是 6.8767 J/K , 把它作为 s_1 , 与 $\theta_1=296.9$ 一并代入(6)式, 可得出任意位温时 1 克空气的熵 s 为

$$s = c_p \ln \theta + 1.156 \text{ J/g} \cdot \text{K}, \quad (c_p = 1.0048 \text{ J/g} \cdot \text{K}). \quad (8)$$

(8)式就是我们给出的位温与熵的关系的新公式, 用它代替过去给的仅有相对意义的(7)式, 就可以求得任意位温 θ 下 1 克空气的真正熵值。

知道了 1 克空气的熵又如何求算任意质量空气的熵呢?

由于熵是广延量, 因而在位温 θ 下的空气如果有 m 克, 则其熵 S 应为 1 克空气的熵 s 的 m 倍, 故应有

$$S = m(c_p \ln \theta + 1.156), \quad (9)$$

或

$$S = m c_p \ln (3.16\theta). \quad (9)'$$

知道了位温为 θ 的大气有多少质量(m), 就可用(9)式求出这些大气的熵是多少。

四、不同位温的大气各有多少

从(9)式看, 要求大气总熵就要先知道全球大气中位温不同的大气各有多少。用(9)式先求出不同位温下的总熵, 再把它们相加, 就得到全球大气的总熵。

在动力气象学中我们知道, 在一级近似下可以把大气环流看成绝热运动。这种运动中空气质点(微团)的位温有守恒性。这种守恒性使我们易于想到, 在不同时刻的大气中, 不同位温各占有的大气数量也有相当的稳定性。据此我们作为一级近似, 先不去分析某一瞬时的大气位温分布, 而是以多年平均情况来计算。

文献[8]中提供了很多全球多年平均的大气数据。我们从中求出全球剖面图上 14 个标准等压面与每 10 度纬圈的交叉点的位温值, 然后依每个交叉点($14 \times 19 = 266$ 个)代表的大气质量作加权, 最后就得出了不同位温的大气质量各是多少。这个结果示于图 2 和表 2 中。

表 2 大气总热力学熵的计算

$\ln \theta$		5.5	5.6	5.7	5.8	5.9	6.0	6.1	6.2	6.3	
大气质量	10^{20} g	1.4964	11.7132	21.5172	10.0620	2.3220	1.7544	0.9804	0.5676	1.0320	51.445 (合计)
热力学熵	10^{21} J/K	1.000	7.945	14.811	7.027	1.645	1.260	0.714	0.419	0.773	35.594 (合计)

从图 2 看, 不同位温占有的不同数量的大气质量, 实际上构成了一个分布函数^[9]。这个函数在逐日的大气环流演变中有相对的稳定性。而这也促使我们去寻找这个函数的解析表达式。

经分析(包括统计检验), 这个函数与概率论中 Gamma 型的概率密度分布函数相符。其具体数学式是

$$f(\theta) = \frac{13.5}{(\bar{\theta} - \theta_0)^3} (\theta - \theta_0)^2 \exp[-3(\theta - \theta_0)/(\bar{\theta} - \theta_0)], \quad (10)$$

式中 $\theta_0 = 250 \text{ K}$ 是大气位温的最低值(指平均图), $\bar{\theta} = 329.9 \text{ K}$ 是全球大气位温的平均

值. $f(\theta)$ 的含义是, 从大气中任取一空气微团时其位温介于 $\theta \pm 0.5$ 的概率, 或者说大气中位温为 $\theta \rightarrow \theta + \Delta\theta$ 的大气质量 $\Delta m = M f(\theta) \Delta\theta$. 此处 M 为全球大气总质量.

上述 Gamma 分布通过了信度为 0.05 显著水平的 χ^2 检验 (其统计参数 = 3). 图 2 显示出 θ 值过大、过小的大气都较少. 它是单峰偏态分布. 形成这种分布的原因尚待研究^[10].

五、全球大气的热力学总熵

表 2 给出了不同位温 θ (表中是以位温对数值标记的) 的大气质量 m 各有多少, 把对应的 θ 、 m 分别代入 (9) 式就求出那一部分的熵. 把上述各 θ 下的熵相加就得出大气的总热力学熵 S_0 为 $3.56 \times 10^{22} \text{ J/K}$ (表 2 第 3 行最后一项). 这样求得的熵为对应于四季的平均状态下的总熵.

总结一下可以看出, 大气总熵 S_0 是由各化学成分在标准状态下的摩尔熵值、各成分在 1 克大气中的含量、大气总质量和不同位温占有的大气相对质量 [即 $f(\theta)$ 函数] 所决定的.

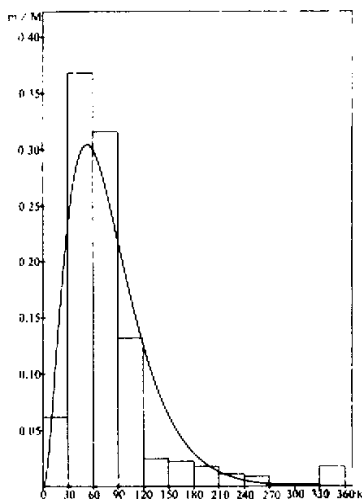


图 2 不同位温的大气各占有的大气质量
 $\theta_0 = 250 \text{ K}$, $\bar{\theta} = 329.9 \text{ K}$

六、结论和讨论

(1) 本文第一次求得平均状态 (四季) 下地球大气的热力学总熵为 $3.56 \times 10^{22} \text{ J/K}$. 在求解这个问题时还指出如下三点:

- 几种气体混合成空气时, 应考虑同温、同压下混合引起的熵加大.
- 位温与熵的关系应当用本文给出的有绝对意义的 (8) 式代替过去惯用的仅有相对意义的 (7) 式.
- 不同位温占有的大气质量恰好服从概率论中的 Gamma 分布.

(2) 古气候研究揭示地质时期的大气温度与现在有差别, 而且其化学组成也不同. 在地球大气的这些演化过程中, 它的热力学熵值当然也随之而变化, 那么它是如何变化的呢?

今天的大气有季节变化, 这种变化中熵有什么对应的变化?

热力学第二定律是熵的定律, 它又是如何制约大气的熵的变化的呢?

这些显然都是值得进一步研究的重要问题. 在气候变迁问题受到广泛注意的今天, 我们也应当从熵概念和熵原理的角度对其进行研究.

(3) 本文把扩散混合熵公式从 (1) 式改写成 (4) 式后, 使人们从这一特例看到了热力学熵与信息熵的比值是 nR , 而不是一般书籍中所讲的玻耳兹曼常数 k ^[11]. 而由于 k 要乘上一个很大的数——阿伏伽德罗常数 (6.02×10^{23}) 才与 R 相等, 所以信息熵的热

力学熵当量在此就变大了 10^{23} 倍, 这显然对认识两种熵的关系有重要意义.

(4) 本文提供的计算大气熵的程序, 原则上也适用于计算其他行星大气的熵.

参 考 文 献

- [1] 严绍谨等, 1989, 非平衡态理论与大气科学, 学苑出版社, 71—99.
- [2] 柳崇健, 1988, 大气耗散结构理论, 气象出版社, 24—27.
- [3] 唐有祺, 1964, 统计力学及其在物理化学中的应用, 科学出版社, 298.
- [4] Master Ton W.L. et al., 1980, 化学原理, 北京大学出版社(中译本), 456.
- [5] 龚昌德, 1982, 热力学与统计物理学, 高等教育出版社, 41—43.
- [6] 孟庆生, 1987, 信息论, 西安交通大学出版社, 5.
- [7] 沈春康, 1983, 大气热力学, 气象出版社, 97.
- [8] 吴国雄等, 1987, 全球大气环流时间平均图集, 气象出版社.
- [9] 张学文, 1986, 相对分布函数和气象熵, 气象学报, 44(2), 214—219.
- [10] 张学文、马 力, 1990, 大气的能量谱和风速谱, 新疆气象, 13, 1, 4—10.
- [11] A. Я. 列尔涅尔, 1980, 控制论基础, 科学出版社, 289.

Total Atmosphere Thermodynamic Entropy

Zhang Xuewen Ma Li

(Xinjiang Institute of Meteorology, Wulumuqi, 830002)

Abstract

Considering the entropy of every composition in the atmosphere, the entropy increase caused by mixing and the distribution of the potential temperature in the atmosphere, found the total entropy of the global atmosphere is 3.56×10^{22} J/K. A new formula of potential temperature-entropy relationship is given. It is also found that the potential temperature atmosphere mass relation corresponds to the Gamma distribution in probability theory.

The thermodynamic entropy-information entropy relationship is also discussed in this paper.

Key words: Entropy; Potential temperature; Atmospheric thermodynamics.