

温熵共轭中的对称美*

刘全慧†

(湖南大学物理与微电子科学学院 理论物理研究所 长沙 410082)

2023-05-25 收到

† email: qhliu@hnu.edu.cn

DOI: 10.7693/wl20230807

1 “绝对温度和熵是同时定义的”

2004年12月初,中国物理学会教学委员会在清华大学物理系召开了一次扩大会议。当时,杨振宁先生在清华大学讲授大学物理课程,讲到了热力学第二定律,使用的教材是D. Halliday, R. Resnick, J. Walker 所著 *Fundamentals of Physics* 第六版。会议不但组织与会者旁听杨先生的授课,还邀请先生作了一场教学研究报告。

在报告中,杨先生对所用教材进行了若干点评。他说:“热力学第二定律是物理学历史上的一件大事情,其中的逻辑,比如说绝对温度的定义和熵的定义,是19世纪物理学家经过了几十年才弄清楚了的。可是Halliday和Resnick的书中没有与此有关的内容, absolute temperature 这几个字好像就是一笔带过了,我想这是一个很大的错误。这对于一个随随便便的学生来讲无所谓,可是我想对于清华的学生来讲是不好的”^[1]。我当时就在现场,听到杨先生的这段话,如雷贯耳。我立即领悟到卡拉氏(Carathéodory)引入熵函数时的意义:用同一个微分方程同时定义了两个量,即绝对温度和熵。因此,这一感悟和杨先生的评论之间产生了强烈共鸣,共鸣的一个理性结果是内化。在我的记忆里成为一个命题,一个断言,一个警句:“绝对温度和熵是同时定义的”。

然后,我把这句话当成了杨先生的话发表到了《物理与工程》上^[2],并多次宣扬这一“杨先生的观点”^[3]。

聆听杨先生的这场报告已是近20年前的事了,最近才和杨先生报告的原始录像进行比照,发现杨先生没有说过“绝对温度和熵是同时定义的”,也没有说过类似的话。这句话是我个人对杨先生观点的认识和感悟。此后每次读到热力学相关部分时,都会想到这一“杨先生的观点”。绝对温度和熵引入到热力学的同时性,使得熵具有某种性质,绝对温度也有对应的性质;反之亦然。

在热力学的内能表象中,绝对温度和熵共轭,简称温熵共轭。但是,这个表述看似没有实质内容。也许正是这种表述的“空洞性”,导致了Halliday和Resnick的重熵轻温(也许一些老师和学生也持有类似观点)。更何况,热力学还有个熵表象,在这个表象中,能量和温度的倒数共轭,如果温熵共轭,也应该有温能共轭。

本文希望从物理而非历史发展的角度,用极简的逻辑梳理绝对温度和熵的一些基本关系,强调温熵共轭的深刻性、基本性和对称美。本文的主要内容将局限于单元系的热力学,所有符号都取其通常的含义,不一一标注。

2 定义绝对温度和熵的物理和数学

在热力学中引入绝对温度和熵,

可以通过物理和数学这两个不同的途径来实现。

首先看物理过程。根据热力学第二定律,可以证明卡诺定理。该定理指出,所有工作在两个给定温度热源之间的可逆热机的效率都相等。这个循环可称为卡诺循环,热机称为卡诺热机。注意,这里的卡诺循环不同于理想气体的卡诺循环。

由于卡诺热机的效率和工作介质的具体性质无关,只能依赖所有工作介质的普适性质或者某种绝对性质。这个绝对性质就是绝对温度 T ,也称之为绝对温标。可逆热机的效率为

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (1)$$

这个结果可以改写为对称的形式

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0. \quad (2)$$

(2)式和(1)式的不同在于,(1)式中的热量 Q 非负而(2)式中的热量 Q 为代数量,(2)式规定系统或者热机从热库中吸热为正,系统或者热机对热库放热为负。

如果面对的不是工作在两个热库的卡诺热机,而是一个任意的可逆循环,则可以把这个循环分割成很多个小的卡诺循环,每个小循环中的吸放热量都很小,记为 ΔQ 。反复使用(2)式就得到:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta Q_1}{T_1} + \frac{\Delta Q_2}{T_2} + \frac{\Delta Q_3}{T_3} + \frac{\Delta Q_4}{T_4} + \dots \\ = \sum_j \frac{\Delta Q_j}{T_j} = 0. \end{aligned} \quad (3)$$

如果每个卡诺循环吸放的热量足够小,可以化求和为积分:

* 国家自然科学基金(批准号:11675051)资助项目,湖南省教改项目(批准号:HNJG-2022-0506)

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0. \quad (4)$$

注意, 热量的微元 dQ 不是一个完整微分 dQ 。物理上, dQ 不依赖于状态而依赖于过程。但是, 此 dQ/T 仅仅依赖于状态而不依赖于过程, 也就是出现了一个新的状态函数, 定义为熵 S :

$$dS \equiv \frac{dQ}{T}_r, \quad (5)$$

下标 r 强调了这里讨论的过程都是可逆的。在(5)式中, 绝对温度和熵是同时定义的。

数学过程如下。根据热力学第一定律:

$$dU \equiv dQ + dW, \quad (6)$$

仅仅考虑体积功 $dW = -pdV$, 得到如下结果:

$$dQ = dU - dW = dU + pdV. \quad (7)$$

这个公式两边的数学性质不同, 左边是过程量的改变, 右边是状态量的改变。假设 dQ 是某个待定函数 $\varphi(U, V)$ 和某个新的状态函数 Ψ 微分的乘积 $dQ = \varphi d\Psi$, (7)式成为

$$\varphi d\Psi = dU + pdV, \quad (8)$$

数学上, 完整微分 $d\Psi$ 满足:

$$d\Psi = \frac{1}{\varphi} (dU + pdV), \quad (9)$$

取独立变量为 (U, V) , Ψ 对这两个变量的二阶微分和 (U, V) 的次序无关, 也就是

$$\frac{\partial}{\partial V} \frac{1}{\varphi} = \frac{\partial}{\partial U} \frac{p}{\varphi}. \quad (10)$$

于是, 微分方程(9)的解同时引入了绝对温度 $\varphi \rightarrow T$ 和熵 $\Psi \rightarrow S$ 。也就是(5)式的数学基础。

3 等温和等熵过程的不可达到原理

数学上引入绝对温度和熵的过程不会如此简单。因为热力学中常常出现三个以上的自由度, 需要更为细致的数学分析。这些数学细节

可以在王竹溪先生的教科书^[4]中找到。我们关心的是等温和等熵过程的一个共性。

在热力学的发展历史上, 卡拉氏注意到, 等熵过程有个“缺陷”^[5]: 热力学系统每一个平衡态的附近, 存在另外一个状态, 这个状态不能以绝热过程而达到。称之为卡拉氏绝热过程不可达到原理, 可以简称为绝热过程不可达到原理。下面, 我们把这个原理建立在热力学的基本原理之上。

如果平衡态 A 可以通过做功和传热到达平衡态 B, 两个平衡态之间的热力学量满足热力学第一定律, 记为

$$\Delta U_{A \rightarrow B} \equiv \Delta Q_{A \rightarrow B} + \Delta W_{A \rightarrow B}. \quad (11)$$

现在希望找到一个绝热过程, 连接 B 和 A。由于内能是状态函数, 从 B 返回去到 A 的话, $\Delta U_{B \rightarrow A} \rightarrow -\Delta U_{A \rightarrow B}$ 。假设有一个绝热过程连接 B 和 A, $\Delta Q_{B \rightarrow A} = 0$, 外界对系统做功 $\Delta W_{B \rightarrow A} \neq -\Delta W_{A \rightarrow B}$, 根据第一定律, $(\Delta U)_{A \rightarrow B}$ 和 $\Delta W_{B \rightarrow A}$ 之和为零, 即

$$0 = (\Delta U)_{A \rightarrow B} + \Delta W_{B \rightarrow A}. \quad (12)$$

把(11)和(12)两个方程联立起来, 进一步得到:

$$\Delta Q_{A \rightarrow B} = -(\Delta W_{A \rightarrow B} + \Delta W_{B \rightarrow A}) > 0, \quad (13)$$

即一个循环完成之后, 系统从单一热源吸热全部转换成对外界的功而没有其他变化, 这违背了热力学第二定律的开尔文表述。因此, 假设不成立。由此可见, 绝热不可达到原理是热力学第二定律的开尔文表述的一个等价表述。

与绝热过程不可达到原理对应, 还有一个等温过程不可达到原理^[5]: 热力学系统的每一个平衡态附近, 存在另外一个状态, 这个状态不能以等温过程而达到。这个原

理近乎平庸, 这是由于温度可以选择为两个平衡态的参量, 由于两个温度不同, 这两个平衡态就不同。如果和(8)式类似, 选 (U, V) 两个变量作为热力学系统的变量, 结论相同。认证过程如下。设一个等温过程是:

$$T_1 = T_1(U, V), \quad (14)$$

设另外一个等温过程是:

$$T_2 = T_2(U, V) \neq T_1. \quad (15)$$

几何上, (14)式和(15)式是 (U, V, T) 空间中两个不同的曲面, 由于 $T_1 \neq T_2$, 这两个曲面不会相交。即等温过程不可达到原理成立。

4 零温即零熵

热力学第三定律有三种不同表述^[4]: 能斯特定理、绝对零度不可达到、零点熵为零。

零点熵为零可以表述为零温即零熵, 这一点包含在能斯特定理表述中。以两个变量 (T, V) 的系统为例, 能斯特定理的数学形式是:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T, V_1) = \lim_{T \rightarrow 0} S(T, V_2). \quad (16)$$

注意到熵就其定义来说是广延量, 即

$$\frac{S(T=0, V_1)}{V_1} = \frac{S(T=0, V_2)}{V_2}. \quad (17)$$

联立(16)和(17)式, 唯一非平凡解是 $S(T=0, V_1) = S(T=0, V_2) = 0$ 。(18)

这个方程既是状态方程也是过程方程。从过程方程的角度表述如下: 零温时等温过程即绝热过程。这个表述可以看成是能斯特定理的等价表述^[6]。同样的道理, 零熵即零温。

零熵即零温仅仅适用于低温时单一组分的物质, 对于多元系, (17)式不再成立。仅靠(16)式只能得出零温时的熵是一个绝对常数, 可以不取零, 也可以取零。这个取值任意性说明了热力学第三定律的“缺陷”: 需要物质结构的微观理论。

5 统计物理中的熵温关系及其他

具有确定的能量、体积和粒子数 (E, V, N) 的系统可以称之为简单孤立系统, 对这个系统可以定义微观状态数 $\Omega(E, V, N)$ 。这个微观状态数就是数学上的计数, 没有赋予物理意义。把这个孤立系统分成若干部分, 其中第 i 个部分具有如下能量、体积和粒子数 (E_i, V_i, N_i) , ($i = 1, 2, 3, \dots$), 每一部分都可以当成宏观的系统且具有微观状态数 $\Omega_i = \Omega_i(E_i, V_i, N_i)$, Ω_i 和 Ω 之间的关系为

$$\Omega(E, V, N) = \prod_i \Omega_i. \quad (19)$$

当系统已经达到平衡态, 微观状态的数量不再变化, 即

$$\frac{\partial \Omega}{\partial E_i} = \frac{\partial \Omega}{\partial V_i} = \frac{\partial \Omega}{\partial N_i} = 0, \quad (20)$$

由于 $E = \sum_i E_i$, 可以证明如下数学关系:

$$\frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial E_1} = \frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial E_2} = \dots = \text{参量}1, \quad (21)$$

热力学为这个关系提供了物理解释, 即同时赋予 $\ln \Omega_i$ 和参量1的物理意义:

$$S_i = k \ln \Omega_i, \quad \text{参量}1 = 1/T. \quad (22)$$

至此, 同时引入温度 T 和熵 $S = \sum_i S_i = k \ln \Omega$ 。同时也可以看出, 如果 Ω 是一个数学量, $\ln \Omega$ 就成了物理量。这一点, 在系综理论的其他部分也可以看到, 例如对于正则系统, 配分函数是一个数学构造, 但是取对数并乘上温度之后, 就成了物理量自由能, 表达式是: $F = -kT \ln Z$ 。

这里三个迷惑: 第一, 如果没有热力学, 从(21)式会回到热力学吗? 结论: 是。统计物理中有各

种结果, 例如 $\partial \ln \Omega_i / \partial V_i = \text{参量}2$, 等等。这些结果需要一个系统化的解释, 这个系统化的宏观理论只能是热力学。第二, 计算微观状态数 $\Omega(E, V, N)$ 的时候, 这里的能量 E 取确定数值吗? 从经典力学中, 能量是连续的, 似乎可以取确定的数值。但是, 世界是量子的, 系统的能量取确定值和微观状态的计数之间, 会导致矛盾。这是由于, 微观状态的计数要求, 每个微观状态占有 h^r (r 为一个分子自由度的个数) 的体积元, N 个粒子就占有 h^{Nr} 相空间体积元。在同一个相空间中, 可以定义这个体积元也可以定义具有确定能量的几何面, 但是, 体积元并非总是在几何面上。可以通过取一个极小而非零的能量壳层 ΔE 解决这个问题。第三, 如果 $\Delta E = 0$, 也就是“绝对的”孤立系。这个想象中的孤立系是无法定义温度的。这里的绝对指的是, (20)式中的 ∂ 既不能是虚位移也不能是实位移。当我们把一个孤立系分割成为若干小系统的时候, 要么是引入了虚位移(想象中的分割), 要么是引入了开系(实际上的分割), 已经不再是理想的孤立系。因此, $\Delta E \neq 0$ 可能为微正则系综中温度定义的难题提供了解决的途径。也就可以理解在进行分子动力学模拟时, 孤立系统需要采取一些特殊的手段, 才能引入温度^[7]。

6 宇观尺度中的熵温对应

热力学是根据有限时空范围内的实验结果而总结出来的, 主要处理宏观对象, 能不能推广到整个宇宙, 是一个有待研究的问题。即便如此, 在确立的黑洞热力学理论中, 熵温对应依然有效。

对于只有一根质量毛的施瓦西黑洞, 黑洞热力学中的绝对温度 T_{BH}

和熵 S_{BH} 只由黑洞质量 M 唯一地确定^[8]:

$$T_{\text{BH}} = C_1 M^{-1}, \quad S_{\text{BH}} = C_2 M^2, \quad (23)$$

其中 C_1 和 C_2 为一些自然常数的乘积。极限情况下, 黑洞热寂(零温 $T_{\text{BH}} \rightarrow 0$)和黑洞熵无限大($S_{\text{BH}} \rightarrow \infty$)对应, 也是一种熵温共轭性的体现。

7 结语

绝对温度和熵之间的对应是一个基本关系, 无论熵和绝对温度的定义, 还是等温过程与等熵过程之间的相应性; 无论零温即零熵, 还是黑洞热力学, 都可以发现这一对应。在热力学的基本方程中, 熵温对应体现为绝对温度和熵是一对共轭量。因此, 绝对温度和熵之间对应类似中国文化中阴和阳的对称性, 各自以对方为自己存在的前提; 熵具有某一性质, 绝对温度也有对应性质, 反之亦然。

熵温共轭的这种对称性, 具有强烈的理性美感, 这种美感正是王国维所谓的壮美。感知壮美, 需要训练, 然后壮美会把人引到更加绚烂的世界里, 这就是科学的魅力。

参考文献

- [1] 杨振宁. 物理与工程, 2005, 15(1): 2
- [2] 刘全慧, 陈曙光, 姚凌江. 物理与工程, 2007, 17(2): 49
- [3] 刘全慧. 物理, 2020, 49(3): 191
- [4] 王竹溪. 热力学(第二版). 北京: 北京大学出版社, 2005. p.137, p.360
- [5] 巴扎洛夫著, 沙振舜, 张毓冒译. 热力学(第四版). 北京: 高等教育出版社, 1988. p.50
- [6] Callen Herbert B. Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics(2nd Ed). New York: John Wiley & Sons, 1985. p.30, p.278
- [7] 郑伟谋. 物理, 2018, 47(10): 617
- [8] Hawking S. The Universe in a Nutshell. New York: Bantam Books, 2001. p.63