

## 关于热力学的几点新视角下的思考

曹则贤<sup>†</sup>

(中国科学院物理研究所 北京 100190)

2024-01-01 收到

<sup>†</sup> email: zxcao@iphy.ac.cn

DOI: 10.7693/wl20240108

为了准备2023年12月31日的跨年科学演讲,我又得以系统地阅读了一些热力学发展史上的经典文献。相比于2015年那次为了讲授热力学去浏览热力学文献,如今因为获取文献更加容易因此也就略全面了一些,个人对相关问题的理解也有了一点儿进步。在准备讲稿的过程中,对热力学这门比较年久的物理学基础学科有了几点新视角下的思考,粗略整理一下,就教于方家。

热力学这门学问的诞生,若以卡诺(Sadi Carnot, 1796—1832)的“Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance (关于火的驱动能力以及发挥此一能力之适当机械的思考)”一文算起,当是1824年。如果以形容词thermo-dynamic被第一次使用算起,应是1849年,这一年汤姆孙(William Thomson, 1824—1907),即后来的开尔文爵士(Lord Kelvin),在“An account of Carnot's theory of the motive power of heat; with numerical results deduced from Renault's experiments on steam (对卡诺热驱动理论的阐述;基于从雷诺蒸汽实验所获得的数据)”

一文中首次使用“A perfect thermodynamic engine of any kind…”的说法(图1)。不知道这个完美热机的说法是否影响了10年后基尔霍夫(Gustav Kirchhoff, 1824—1887)对完美黑体概念的构思。

有了熵的概念,热力学的要素才算齐备。有趣的是,熵(Entropie, 英文为entropy)这个词要到1865年才由克劳修斯(Rudolf Clausius, 1822—1888)造出来,见于“Über verschiedene für die Anwendung bequeme Formen der Hauptgleichungen der mechanischen Wärmetheorie (关于热的力学理论之主方程的几种方便应用的形式)”一文,而在此前1年,克劳修斯出版了*Die Mechanische Wärmetheorie* (热的力学理论)。正确的理解应是“问理的热理论”)一书,该书1867年有了英文版,1868年有了法文版,其1876年的第二版算是历史上第一本热力学书,对热力学的学问有比较系统的阐述。对热力学的理解,以及热力学要素的补充,是一个循序渐进的过程,这包括汤姆孙1852年造了内能(internal energy)一词,兰肯(William Rankine, 1820—1872)1853年造了

势能一词,1854年使用热力学函数(thermodynamic function)的概念。内能是热力学势函数,这是理解热力学的核心。1869年,马修(François Massieu, 1832—1896)将勒让德变换用于对内能概念的推广,后来才有焓(1909年昂内斯(Heike Kamerlingh Onnes)提出)、亥尔姆霍兹自由能(1882年),吉布斯自由能(1873年,当时的写法为available energy)的概念,这些概念方便更深入地理解热力学,更广泛地使用热力学,但对热力学本身不是根本性的。

在热力学发展过程中,能是一个贯穿始终的概念。托马斯·杨(Thomas Young)1807年赋予energy这个词以现代意义,它被错误地汉译成了能量,这使得我们遭遇quantity of energy, Energiequantum时只能说是“能量的量”,有点儿尴尬。认识到热力学涉及的是内能而非一般意义上的能量,这是汤姆孙比普通物理学家伟大的地方。在太多的热力学文献中,能量和内能被顽固地混淆。能量固然守恒,但是热一功关系中参与守恒关系的是内能 $U$ ,  $dU = \delta Q - pdV$ 。1909年,卡拉泰奥多里(Constantin Caratheodory, 1873—1950)在给出热力学的公理化表述时,不得不费力明确指出热力学表述中涉及到的能量指的是内能。

在思索热机效率问题时,卡诺就注意到描述热机要用到两个定律,光有能量守恒是不够的。随着热力学的提出以及热力学要素被挖



12. A perfect thermo-dynamic engine of any kind, is a machine by means of which the greatest possible amount of mechanical effect can be obtained from a given thermal agency; and, therefore, if in any manner we can construct or imagine a perfect engine which may be applied for the transference of a given quantity of heat from a body at any given temperature, to another body, at a lower given temperature, and if we can evaluate the mechanical effect thus obtained, we shall be able to answer the question at present under consideration, and so to complete the theory of the motive power of heat.

图1 汤姆孙和他1849年的论文

掘出来,事情变得逐渐明晰起来:热力学是关于内能 $U$ 和熵 $S$ 的故事。笔者想强调,这不是两个规律的问题,这是两个层面的规律的问题: $dU = TdS + X_i dx_i$ ,其中 $X_i dx_i$ 代指做功项。这里的熵是热力学系统的状态函数,而 $U$ 是状态函数、热力学势。阅读爱因斯坦和普朗克的热力学著作,感觉他们早就明白内能联系着能量的统计平均,而熵联系着涨落。

混淆内能 $U$ 与能量 $E$ 会给热力学的表述和学习带来不少困难。借助相应的统计物理表述,有助于阐明这个问题。设系统有能级 $\epsilon_i$ ,有配分函数 $Z = \sum_i e^{-\epsilon_i/kT}$ ,借助亥尔姆霍兹自由能 $F = -kT \ln Z$ ,得到内能 $U = F + TS$ 。而系统的能量 $E = \sum_i \epsilon_i e^{-\epsilon_i/kT} / Z$ 。

一般文献中所载热力学第二定律的表述,有讹错,易引起误解。所谓的第二定律的开尔文表述和克劳修斯表述,一个可算原始文献的是汤姆孙(即开尔文爵士)1852年的“On the dynamical theory of heat, with numerical results deduced from Mr. Joules equivalent of a thermal unit (论热的动力学理论)”,不过汤姆孙用的说法叫“axiom”,这是关于热力学理论的公设(我个人的理解这不是热力学第二定律本身)。在原文179页上,有后来被当成开尔文表述的文字:It is impossible, by means of inanimate material agency, to derive mechanical effect from any portion of matter by cooling it below the temperature of the coldest of the surrounding objects (不可能借助无生命物质手段通过将物质的任何部分冷却到环境物体之最冷者温度以下来榨取力学效应)。在原文181页上,有后来被当成开尔文表述的文

字:It is impossible for a self-acting machine, unaided by any external agency, to convey heat from one body to another at a higher temperature (一个自行机器不可能不借助外力就把热从一物体搬运到另一高温物体上去)。这里的“agency”我翻译不好,分别译成手段和外力。考虑到是借助理想的卡诺循环构造热力学理论,汤姆孙的工作在一系列温度上的热机应满足关系式:

$$W + \sum_i Q_i = 0, \\ \sum_i Q_i / T_i = 0.$$

其中 $W$ 是做的功,而 $Q_i, T_i$ 分别是不同热源上吸收或放出的热量及相应的温度。这个第一、第二定律的统一表述,愚以为更好地表达了热机要满足的两个定律,潇洒地在两个层次上表现出0,对应循环、补偿等概念的内涵。这是一种有思想内涵的表达,是热力学得以建立的最关键处。

另有一种第一、第二定律的统一表述为:(1)要有广延量、势函数内能 $U$ ;(2)要有广延量熵 $S$ 。这个表述反映了对热力学两个层次的物理量的数学要求。

热力学第二定律的表述除了克劳修斯、开尔文表述以外,还有一些,可把它们罗列在一起一同参校。

克劳修斯(1851):热不能从低温物体传递到高温物体而不同时伴随与之相关的其他变化;

开尔文(1854):不能借助无生命介质通过将其一部分冷却到最冷环境物体温度之下而获得机械功;

卡拉泰奥多里(1909):在一个绝热封闭体系的任何状态的邻域,都存在从该状态出发不可接近的状态;

普朗克(1926):自然发生的每一个过程都以所有参与过程之物体

的熵之和增加的方式进行。在极限情形下,即对于可逆过程,熵之和保持不变;

乌伦贝克(1963):从一平衡态到另一平衡态的不可逆或自发过程中熵恒增加。

上述这些表述各有用意,需参照表述者给出表述的语境、所侧重的问题认真理解。作为一个普通的热力学学习者,在研读了一些热力学文献之后,愚以为热力学第二定律还可以从其他不同的角度表达。2015年我给出了一个不成熟的表述,即热—功转换与功—热转换是非对称的;热力学系统同环境间的作用是双向的,它反映接触几何的实质。前半句有感于克劳修斯构造熵概念之前为热—功转换与功—热转换各自赋予等价量时的思考,而后半截是强调热力学中 $\omega = TdS + pdV$ 这样的微分1-形式(Pfaffian form)的几何意义。

就辐射问题而言,理想辐射体的辐射功率同温度的关系为 $j = \sigma T^4$ 。从辐射的角度看问题,热力学第二定律或可有个表述 $\Delta T / \Delta Q \geq 0$ ,即两辐射体之间的净热交换 $\Delta Q$ 与温差 $\Delta T$ 同向。这个表述的新意在于“此表述只与发射体有关,而与环境无关”。

热力学第三定律是1906—1912年间能斯特(Walter Nernst, 1864—1941)为了解决熵计算求积分过程的未定常数而引入的,见于“Über die Beziehungen zwischen Wärmeentwicklung und maximaler Arbeit bei kondensierten Systemen (冷却系统中热释放与最大功的关系)”一文以及后续的一些文章和报告中。一般表述为当温度趋于0 K时,同任何凝聚体进行的可逆等温过程相联系的熵变为0,即 $T \rightarrow 0; (\Delta S)_T = 0$ 。也有干脆写成 $T \rightarrow 0; S = 0$ 的。后来,

又有了Nernst—Simon表述：“任何过程，不管多么理想，都不可能通过有限步骤把系统的熵减少到0。”还有观点认为，热力学第三定律意味着绝对温度0不能达到。其实，当绝对温度被当作状态函数 $S$ 的共轭强度量理解时，即 $1/T$ 的作用是作为 $dU + pdV$ 的因子使之成为全微分 $dS$ ，它从一开始就是作为一个不为零的参数引入的！温度 $T=0$ 不

能达到和压强 $p=0$ 不能达到一样平庸，没有什么值得特殊强调的。不能达到零是系统强度量的一般性质，这一点玩真空的和玩低温的有同感。个人以为，考虑到热力学始终是内能 $U$ 和熵 $S$ 两个层面的故事，热力学第三定律不妨也从内能 $U$ 的角度表述。也许可以表述为 $T \rightarrow 0; U = E$ ，即当温度趋于绝对零度时，热力学系统的内能回归于

能量。打个不恰当的比喻，吃饱类似于能量，是比较具体的概念；而吃好类似于内能，具有一些抽象的内容。对于我们这些绝对穷人来说，吃好就是指吃饱。

上述几点，是作者在研读热力学文献时注意到的小问题，以及涌出的一些不成熟念头。不揣鄙陋，原不指望会正确，倘能引起争议，那就算是有价值了。

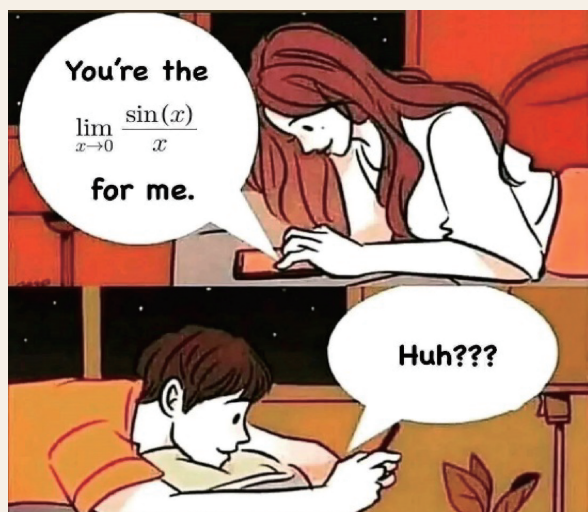
### 悟理小言

## 学物理的，来把人拖回去

一群伟大的科学家死后在天堂玩藏猫猫，轮到爱因斯坦抓人。他数到一百，睁开眼睛，看到主人公都藏起来了，只见伏特趴在不远处。

爱因斯坦走过去，说：“伏特，我抓住你了。”伏特说：“不，你没有抓到我。”爱因斯坦惊讶道：“你不是伏特，是谁？”伏特：“你看我身下是什么？”爱因斯坦低头，居然在伏特身下看到了安培。伏特：“我身下是安培，我俩就是伏特÷安培，所以你抓住的不是我，是欧姆。”

爱因斯坦反应敏捷，即刻改口喊道：“欧姆，我抓住你了。”说时迟、那时快，只见伏特和安培一个鱼跃，两人同时站了起来，仍紧紧抱在一起。爱因斯坦大惑，他俩不缓不急，说：“现在，我们不再是欧姆，而是伏特×安培，变成瓦特了。”



爱因斯坦觉得有道理，于是大声喊道，“那我终于抓住你了，瓦特。”这时候，安培慢悠悠地说：“你看，我俩这样融合已经好几秒钟了，所以，我们不再是瓦特，而是瓦特×秒，我们现在是焦耳啦！”

爱因斯坦被说得顿时哑口无言，只得默默转身离开。此时，他看到牛顿站在不远处，立即纵身跑过去，张开双臂兴奋道：“牛顿，我抓住你了！”牛顿：“不，你没有抓到牛顿。”爱因斯坦深感困惑，迷失焦躁大喊：“你不是牛顿，是谁？”牛顿：“你看我脚下是什么？”爱因斯坦低头看到牛顿站在一块长和宽都是一公尺的地砖上，不解。牛顿：“我脚下是一平方米的地砖，我站在上面就是牛顿÷平方米，所以你抓住的不是牛顿，是帕斯卡。”

爱因斯坦倍受折磨，终于忍无可忍脾气爆发了，于是飞起一脚，踹在牛顿身上，把牛顿踢开了那块一平方米的地板，接着吼道：“说！你还敢自称是帕斯卡？”牛顿缓缓地地上爬了起来，回答：“不，我已经不是帕斯卡了。是你让我牛顿移动了一米的距离，所以，我现在也是焦耳了。……”

（忘了在哪里读过这则笑话，似乎流传不广。稍加润饰文字，图片取自网络。又，伏特、安培、欧姆、瓦特、焦耳、牛顿和帕斯卡，都有物理量以他们的名字为单位，唯独爱因斯坦没有，他应只能徒呼负负，慨叹“余生也晚”了。注意这里的“单位”，系指国际单位制(International System of Units, SI)。

(台湾阳明交通大学 林志忠 供稿)