



热力学平衡态的含义

赵 柳

(南开大学物理学院, 天津 300071)

摘 要 热力学平衡态是热力学和统计物理中的基础概念。现存文献中对热力学平衡态的定义方式不尽一致。本文旨在对现存的各种定义进行分类和梳理, 分析它们之间的异同、适用范围, 并建议提出了一种适用于描写热力学系统观演化过程的平衡态定义。

关键词 热力学平衡态; 定义; 分类; 宏观演化

THE MEANING OF THERMODYNAMIC EQUILIBRIUM

ZHAO Liu

(School of Physics, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract Thermodynamic equilibrium is a fundamental concept in thermodynamics and statistical physics. There are different definitions for this concept in the literature which varies drastically. The aim of this work is to classify different definitions, compare their similarities and dissimilarities, clarify the range of their applicability, and finally suggest an alternative definition which is applicable for describing macroscopic evolution of thermodynamic systems.

Key words thermodynamic equilibrium; definition; classification; macroscopic evolution

0 引言

热力学平衡态是热力学和统计物理中最为基础的概念。整个平衡态热力学和统计物理学所研究的对象就是热力学平衡态出现的条件、稳定性以及平衡态的演化规律。然而, 在现存的诸多热力学和统计物理学领域的教材和专著中, 对热力学平衡态的定义却不尽一致。各种定义之间有时是不能协调的, 有些定义所设定的条件直接不允许系统的热力学平衡态发生演化, 还有一些定义则有可能和热力学中经常使用的热力学极限的概念发生矛盾或对立。因此, 对现存的各种定义进行梳理, 分析它们之间的异同、适用范围, 并尽可能

能给出适用于热力学系统的整个演化过程的平衡态的定义, 对于热力学和统计物理的教学和相关领域的科学研究具有重要的意义。

本文的目的就是通过对已知的对于热力学平衡态的各种定义进行梳理、归类来总结出各种定义的特点和局限性, 并尝试给出具有最广泛适用范围的新定义。由于已有文献多如瀚海, 作者无法保证对既有定义的梳理总结是完整和全面的, 对于所依据的文献的选择完全局限于作者有机会触及这个先决条件。

特别说明: 本文所涉及的宏观系统仅限于非相对论热力学与统计物理中所描述的宏观系统。对于相对论条件下宏观系统中平衡态的概念, 有机会时将另文探讨。

收稿日期: 2023-08-26

作者简介: 赵柳, 男, 教授, 研究方向为场论与引力理论, 主要从事相对论引力理论以及相对论条件下的热力学与统计物理方面的教学和研究工作, lzhao@nankai.edu.cn。

引文格式: 赵柳. 热力学平衡态的含义[J]. 物理与工程, 2023, 33(5): 3-8.

Cite this article: ZHAO L. The meaning of thermodynamic equilibrium[J]. Physics and Engineering, 2023, 33(5): 3-8. (in Chinese)

1 对热力学平衡态既有定义的梳理

在作者有机会触及的二百余种著作中,有约四分之一到三分之一的著作完全没有涉及热力学平衡态的定义,而只是声明所作的一切均是在平衡态的基础之上进行构造,或者直接给出平衡态热力学的几个基本定律,并在此基础上进行演绎。其余著作都有涉及平衡态的定义,其中有的定义是在多部著作中共同的。对这类定义,本文无意罗列所有同类著作的名单,仅给出部分有代表性的著作作为参考文献。当然,所谓的代表性著作并不意味着相应定义是该部分作者的首创,而只是因为恰好本文作者对该著作略多熟悉一点儿,或者该著作具有更多影响力,仅此而已。

下面的分类整理仅针对具体定义中刻意强调的某一个或几个特征来归纳,归纳之恰当与否由本文作者负责,与被提到的他人著作的作者无关。

1.1 第一类定义:平衡态不随时间变化

在诸多不同的定义中,传播最广、涉及作者最多的一类定义的特点是强调了平衡态不随时间变化的特征^[1-15]。在这一共同特点之下,不同著作还会体现一些细微的差异。例如,有些作者明确区分了热力学平衡态与稳态(虽然两者都不随时间变化),而有些作者没有作这一区分;有些作者提出的平衡态定义仅限于孤立系,有些作者则没有这一设定,甚至明确表明不局限于孤立系。这类定义一个典型的陈述是:

在没有外界影响的情况下,物体(或系统)各部分的性质长时间保持不变的状态称为平衡态^[1-3,5]。

在上述著作中,不同作者共同认知的是平衡态并不禁止系统的微观状态随时间改变,因此热力学平衡只能是一种动态平衡。部分作者明确界定了“没有外界影响”的含义,即物体与外界之间没有宏观的能量和物质交换。“没有外界影响”并不要求系统必须是孤立系^[3]。比较特别的是^[5],这组作者在“不受外界影响”这个前提中排除了重力场的影响。也就是说,即使有重力的影响,只要系统的状态不随时间变化,也被定义为平衡态。

同属于第一类定义的还有如下的表述^[6]:

The state functions are well defined only when the system is in equilibrium, that is, when

its properties do not change appreciably with time over the intervals of interests (observation times). The dependence on the observation time makes the concept of equilibrium subjective ...

同类定义的另一不同的表述是^[8,9]:

如果系统的所有宏观状态参量均不随时间变化,则称系统的宏观状态为稳态。处于稳态的宏观系统中若不存在宏观流动,则称其处于热力学平衡态。

这一表述没有预设“没有外界影响”的前提,但是区别了同样不随时间变化的稳态和热力学平衡态^[11-16]。对平衡态的定义与以上定义类似,没有预设“没有外界影响”的前提,但没有区分稳态和平衡态。

在以上不同表述中,有一些作者注意到了时间尺度这一重要概念,例如文献[6,7,14]。遗憾的是文献[6]并没有就时间尺度这一概念更进一步展开讨论,反而使得宏观状态不随时间变化这一特征被模糊化了(不随时间变化→do not change appreciably with time)。与此相比,文献[14]展开讨论得比较充分,不仅讨论了时间尺度的含义,还讨论了空间尺度的问题。不过,文献[14]中对时间依赖的现象的讨论却值得商榷,这一点将留待后文中的讨论提及,在此我们先将其中一句有疑问的话引述如下:

平衡既然是静止不变的状态,则所有因时间而变的现象都可以称为是不平衡现象。……观测的时间长度,由观测者来决定。

1.2 第二类定义:平衡态是经过弛豫后达到的不随时间变化的状态

对于平衡态的第二类定义不仅强调了平衡态不随时间变化的特征,同时还描述了达到平衡态的方式,即弛豫过程。所有采用这类定义的作者都特别注意时间尺度的问题。

第二类定义一个典型的陈述是^[17,18]:

一个孤立系统,不论其初始状态如何复杂,经过足够长时间以后,将会达到这样的状态,系统各种宏观性质在长时间内不发生变化。这样的状态称为热力学平衡态。

在以上定义中提到的“足够长的时间”被称为弛豫时间。文献[8,9]对孤立系的平衡态引入了相同的陈述。值得注意的是,有一些作者将上述定义中的“孤立系”替换成了封闭系^[19]或者在不

变外部条件作用下的任意宏观系统^[20,21],其中文献[20]对平衡态和稳态作了区分,并且指出所定义的平衡态内部允许出现某种(空间上的)不均匀性。

将时间尺度概念发挥到极致的定义来自费曼^[22],他对平衡态的定义是:

If a system is very weakly coupled to a heat bath at a given "temperature", if the coupling is indefinite or not known precisely, if the coupling has been on for a long time, and if all the "fast" things have happened and all the "slow" things not, the system is said to be in thermal equilibrium.

这里提到的快和慢,都是相对于驰豫时间而言的。持类似观点的还有 B. McCoy^[23]。

1.3 第三类定义:热力学平衡态是由一系列平衡条件决定的态

对热力学平衡态的第三类定义不涉及时间不变性,而是通过若干种具体的平衡条件来规定平衡态的含义。采取这类定义的著作有文献[24-27]。这类作者对平衡态给出的定义是以上所有定义中,在同一类定义范围内表述上歧异最少的。不同作者间唯一的差别是有的作者同时采用了四种平衡条件,即热平衡条件、力学平衡条件、相平衡条件和化学平衡条件,而有的作者仅要求三种平衡条件(通常是忽略了化学平衡条件)。后一种作者不讨论化学平衡条件的原因是相应的著作仅涉及单元系,因此不会涉及化学变化。在纯热力学的领域中,文献[24]被认为是具有很大影响的权威性著作,该书中将热力学平衡态描述成同时满足以上四种平衡条件的状态。

当然,持前两类定义的作者也会讨论平衡条件,不同的是这些作者并未将平衡条件与平衡态的定义联系在一起,而是将平衡条件当作分析系统平衡态热力学性质的一个衍生结果。

与前两类定义相比,第三类定义不涉及外部条件,不涉及时间尺度,但涉及了标记平衡态的物理参数,即标记热平衡的温度、标记力学平衡的压强以及标记相平衡和化学平衡的化学势。如果采用这类定义,那么温度、压强和化学势要先有定义,然后才能谈论热力学平衡态。另外,平衡条件是建立在系统内部的宏观子系之间的。因此,如果系统的空间规模过小,以至于其任意局部都不能再能够被当作宏观系统,那么这类定义将失去意

义。所以,第三类定义对系统的空间尺度存在隐含的限制。

1.4 第四类定义:通过统计平均值或熵来定义平衡态

将通过统计平均值或熵来定义平衡态归为同一类别,是因为这两种方式之间是存在内在的联系。然而,在具体表述上却可能完全看不到这种联系。例如,朗道对平衡态的定义是完全基于统计平均值的^[28]:

如果闭合系统在其所处的状态下,其任何宏观子系统的宏观物理量都充分精确地等于相应量的平均值,那么就说系统处于统计平衡态(也称为热力学平衡态或者平衡态)。

值得注意的是,由于术语体系的差异,在朗道-栗弗席兹的全系列理论物理教程中,“闭合系统”所指的对象基本上等同于国内教材中的孤立系,而与国内教材中所称的封闭系差异明显。

另一些作者完全依赖于熵或者微观状态数的最大化来定义平衡态^[29-33],其中,表述最为简洁的是^[29]:

Isolated equilibrium systems are systems in a state of maximum entropy.

同样简洁的定义出现在文献[30]中,只是它将熵换成了微观状态数。此外,对于孤立系,文献[34]采用了微观态以等概率方式出现的状态作为平衡态的定义。

无论是用统计平均值来定义平衡态还是用熵的最大化来定义平衡态,其共同特点是都不涉及时间依赖性,但是会对系统本身作出适当限制,例如要求系统是孤立系,或者具有恒定的能量和粒子数(这两者也可以是统计平均值)。

如果考虑到统计物理的因素,用熵最大的状态来定义平衡态实际上等价于分别用微观态满足微正则分布、正则分布以及巨正则分布的状态来定义孤立系、封闭系和开放系的平衡态,因为在统计物理中可以证明,对孤立系、封闭系和开放系来说,熵最大的微观态分布就是相应的系综分布。

值得指出的是,有时一部著作在处理平衡态定义这个问题时会同时采用以上不止一类定义。在这类著作中,由于不会出现新的不同类别的定义,这里将不再罗列相应的著作清单,而是仅举一例,即文献[35]。在这本著作中同时采用了第一类和第三类定义。

2 现有定义的适用条件和局限性

对于像热力学平衡态这样极具基础性的概念,在现存文献中居然存在如此众多看似不同的定义,是十分令人惊奇的。定义间彼此的微妙差异自然会导致对这些定义中所设置的前提条件的关注,因为一旦前提条件不再成立,相应的定义也会自然地无法继续使用。

抛开具体的表述差异,第一类和第二类定义普遍强调的是平衡态不依赖于时间。这自然会导致对时间尺度的关注。即使在平衡态下,系统的微观状态也依然在发生剧烈的变化,因此,“不依赖于时间”这个陈述中的时间必然不能是微观运动意义上的时间。同样地,这个时间也不允许系统发生可察觉的宏观演化。因此,这两类定义适用的时间尺度应该是略大于驰豫时间而远小于宏观演化过程所经历的时间。问题是,如果在对平衡态的定义中加以上述时间尺度的限制,则相应的定义无法被应用于宏观演化的全过程。而在热力学中,对系统行为感兴趣的时间尺度并不仅限于平衡态得以形成的驰豫时间,而是包含了平衡态的宏观演化的全过程所需的时间。尽管热力学中并不强调时间,但是一旦提到演化,则系统的宏观平衡态必然在相应的时间尺度上发生变化。

另一方面,第一和第二类定义中有些表述需要对宏观系统设定外部条件,例如要求系统是孤立系或者被置于不变的外部条件下。这些要求也同样会限制系统的相应状态不能发生宏观演化。

相比之下,第三类定义不涉及时间,也可以不设置外部条件,因此允许所定义的平衡态发生演化。这类定义对于描述平衡态热力学过程是最友好的。这类定义也不是全无局限性。首先,因为平衡条件要求系统存在宏观子系,因此对系统的空间尺度存在一个下限要求。其次,宏观子系的划分可以具有随意性,因此要求平衡条件在系统演化全过程中所经历的空间尺度范围均成立。最后,这类定义是以彼此独立的几个平衡条件来定义热力学平衡态的,因此需要事先引入描写各个平衡条件的状态参数,即温度 T 、压强 p 和化学势 μ 。

第四类定义虽然未直接提到时间不依赖性,但由于其本质上是一种基于统计物理学的定义,

所涉及的平衡态也不会发生演化。值得特别指出的是,即使采用熵最大的条件来定义平衡态,也依然会面对相应的态无法演化的局限性,这是因为分析系统的熵是否达到最大需要先固定内能和粒子数的均值。这两者一旦固定,宏观演化也就停止了。反之,对于一个规模有限的系统,如果内能和粒子数发生变化,那么系统的熵将只有更大而没有最大。

3 对热力学平衡态定义的一个新建议

根据前两节的归纳和分析可以发现,要定义宏观系统的热力学平衡态,合适的时间尺度和空间尺度是必须予以考虑的重要因素。出于描述平衡态热力学过程的目的,平衡态的定义必须能够适用于系统宏观演化所经历的全部空间范围和时间范围。这是对时间和空间尺度上界的要求。另一方面,要定义宏观态,必须对系统进行适当程度的粗粒化,亦即在相对上界而言很小、对微观运动又足够大的时间、空间尺度上对系统的性质作“平均”描述。这种宏观小、微观大的尺度描述含义是相当模糊的,但是如果我们讨论具体的宏观性质,其含义就可以变得更为清楚。

例如,如果我们关心的是系统的力学性质,那么上述提到的宏观小、微观大的尺度应该使得流体或连续体近似有意义,换句话说,系统在上述小尺度的微元上的粒子数密度 n 应该有限,并且除了在某些特定界面处以外,要求 n 在相邻的时间、空间微元之间作连续乃至光滑的变化。根据流体力学方程,对 n 提出的上述要求将会同时要求在相同的微元内流体的压强 p 有限且具有相似的连续性、光滑性要求。

类似地,如果我们考虑系统的热性质,则要求在上述微元内温度有限且在相邻微元间满足连续性和光滑性的要求。

推而广之,对于宏观系统进行粗粒化描述,实际上等同于假定了存在除在特定界面处以外连续的,并且在一定程度上光滑的强度参量的“场”,例如温度场 $T(t, x)$ 、压强场 $p(t, x)$ 、化学势场 $\mu(t, x)$ 等。这里所称的强度参量,指的是具有局部标度不变性的参量,也就是对所选取的微元的尺度并不十分敏感的参量,与文献[9]中所用的强度参量含义有所不同。

在任一时刻,如果给定了上述强度参量场的一个空间分布,就给定了系统的一个宏观态。如果上述强度参量场无法定义,或者虽然勉强定义,但不具有连续性和适当的光滑性,则意味着对宏观系统进行粗粒化描述的努力失效,这时对系统进行宏观描述就会失败。

有了上面的前提,就可以建议将宏观系统的热力学平衡态定义为:

在系统演化过程中的任一时刻,如果宏观系统处于这样的宏观态,其全部强度参量场都在系统所占据的空间尺度范围内均保持均匀或者分片均匀,则称系统处于热力学平衡态。

破坏强度参量场的连续性和均匀性的界面可以是绝热界面(温度可能不连续)、隔物界面(化学势可能不连续)、固定的机械界面以及相界面(压强可能会不连续)等。当考虑仅含单一物质成分的单元系时,通常不会在系统内部引入绝热界面、隔物界面和机械界面,因此只有相界面才是比较常见的界面。

与第2节所归纳的几类定义相比,上述定义与第三类定义最为接近,但覆盖范围略有拓展,允许包含各种界面的平衡态存在。由于要求强度参量场具有空间均匀性,对于无内部界面的系统,强度参量场将仅依赖于时间,虽然这种依赖方式按费曼的说法应该是“慢”的。这种时间依赖性使得以上建议的定义完全区别于前述第一类、第二类不能演化的平衡态。强度参量场随时间的变化描述了系统宏观平衡态的演化过程。如果把注意力放置到使系统来不及发生显著宏观变化的时间尺度上,则第一类、第二类定义依然是可用的,只是无法将这种描述推及宏观演化的过程。顺便指出,在1.1节引述的文献[14]中对含时演化即非平衡现象的陈述其实正是将时间尺度推及第一类定义所局限的时间尺度之外而导致的误读。

此外,由于强度参量场是从对系统的粗粒化描述中引入的,并且允许系统的宏观态随时间演化,以上定义并不涉及系统的熵最大化的条件,因此与第四类定义相比也有所区别。

4 总结与讨论

本文仅讨论传统的平衡态热力学中所涉及的热力学平衡态的定义,对热力学平衡态的成因不

作讨论。如果非要深究热力学平衡态的成因,则在粗粒化过程中引入的强度参量场可能需要通过对小系统热化机制的描述来引入。

就本文所讨论的问题所属领域而言,相关的值得探讨的问题还有稳态与平衡态的异同以及热力学极限与热力学平衡态的相恰性等。

在所有区别了稳态和平衡态的著作中,都以存在宏观流动与否作为稳态有别于平衡态的特征。这里的宏观流动,所指的必然是物质或能量通过给定的封闭的空间界面的净通量非零,而非指相对论意义下的4维时空流非零。后者对所有宏观系统都必须非零,哪怕系统的所有微观自由度全部都冻结时也是如此。按照这种理解,则有可能存在并非均匀但又没有宏观流动的稳态。例如,在流体力学中,在重力场作用下的流体系统有可能会达到所谓的流体静平衡状态,其方程可描述为

$$\nabla p = \rho g$$

其中, p 和 ρ 分别是流体的压强和密度场,它们都不依赖于时间,而 g 则指重力场的重力加速度。处于流体静平衡状态的系统不发生宏观流动(流体速度场的空间分量恒为零),但却具有非均匀的压强场,因此按本文所建议的定义,这种状态不应被视为平衡态而最多能够被当作一种稳态。

最后我们简略探讨一下热力学平衡态与热力学极限的相恰性问题。热力学极限指的是宏观系统在保持粒子数密度和压强有限的前提下,同时让粒子数和体积同时趋于无穷的极限。对于这样的规模无限大的系统,无论是通过弛豫过程尝试使其达到不再发生时间变化的状态,还是达到强度参量场分片均匀的状态,所需的时间均会是发散的。至于弛豫时间和系统的空间尺度哪一个会更快地发散,则随所依据的模型会有所差异。大体上,如果将弛豫过程理解为系统内的微观粒子通过随机动力学过程重新分配微观状态的过程,则弛豫时间将会随着系统空间尺度的平方而发散,因此原则上不宜讨论已经处于热力学极限下的宏观系统演化至平衡态的问题。换言之,热力学极限仅限于用来讨论宏观涨落可以忽略的条件,而一旦考虑系统的宏观演化,则要求系统具有有限的空间尺度将会是更为得体的。

致谢:感谢全国热力学与统计物理教学研究

会中的诸位同仁,特别是刘全慧、郑志刚、苗兵、王安良、包景东、严大东、侯吉旋、李琛、徐晓、戴越等教授的有益讨论和评论。

参 考 文 献

- [1] 王竹溪. 热力学简程[M]. 北京:人民教育出版社,1979.
- [2] 梁希侠,班士良. 统计热力学[M]. 3版. 北京:科学出版社,2016.
- [3] 林宗涵. 热力学与统计物理学[M]. 北京:北京大学出版社,2007.
- [4] RAU J. Statistical physics and thermodynamics: An introduction to key concepts[M]. Oxford: Oxford University Press, 2017.
- [5] 朱明善,刘颖,林兆庄,等. 工程热力学[M]. 史琳,吴晓敏,段远源,改编. 北京:清华大学出版社,2011.
- [6] KARDAR M. Statistical physics of particles[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2007.
- [7] PELITI L. Statistical physics in a nutshell[M]. Princeton: Princeton University Press, 2011.
- [8] ASKOROV B M, FIGOROVA S R. Thermodynamics, gibbs method and statistical physics of electron gases[M]. Berlin: Springer-Verlag, 2010.
- [9] 赵柳. 统计热物理学[M]. 北京:科学出版社, 2019.
- [10] GOULD H, TOBOCHNIK I. Statistical and thermal physics[M]. Princeton: Princeton University Press, 2010.
- [11] CASTRO C D. Statistical mechanics and applications in condensed matter[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2015.
- [12] HARDY R J, BINEK C. Thermodynamics and statistical mechanics: An integrated approach[M]. New York: John Willy & Sons, 2014.
- [13] Keson Huang. Statistical mechanics[M]. New York: John Willy & Sons, 1987.
- [14] 马上庚. 统计力学[M]. 环华出版事业公司,1982.
- [15] WALECKA J D. Fundamentals of statistical mechanics: Manuscripts and notes of Felix Bloch[M]. Stanford: Stanford University Press, 1989.
- [16] SEKERKA R F. Thermal physics [M]. Amsterdam: Elsevier Inc. , 2015.
- [17] 汪志诚. 热力学·统计物理[M]. 3版. 北京:高等教育出版社,2008.
- [18] 马本堃,高尚惠,孙煜. 热力学与统计物理学[M]. 北京:人民教育出版社,1980.
- [19] GREINER W, NEISE L, STOCKER H. Thermodynamics and statistical physics[M]. Berlin: Springer-Verlag, 1995.
- [20] 龚昌德. 热力学与统计物理学[M]. 2版. 北京:高等教育出版社,2021.
- [21] 苏汝铿. 统计物理学[M]. 北京:高等教育出版社, 2004.
- [22] FEYNMAN R P. Statistical mechanics: A Set of Lectures [M]. New York: W. A. Benjamin, Inc. , 1972.
- [23] McCoy B. Advanced statistical mechanics[M]. Oxford: Oxford University Press, 2010.
- [24] CALLEN H B. Thermodynamics and an introduction to thermostatics[M]. New York: John Willy & Sons, 1985.
- [25] 吴大猷. 理论物理(第五册):热力学、气体运动论及统计力学[M]. 北京:科学出版社,1983.
- [26] SINGH R B. Thermal and statistical physics[M]. [S. l]: New Academic Science, 2011.
- [27] 包景东. 热力学与统计物理简明教程[M]. 北京:高等教育出版社,2011.
- [28] 朗道 L D,栗弗席兹 E M. 朗道理论物理学教程第5卷:统计物理学 第1册[M]. 新加坡:世界图书出版公司,2021.
- [29] REICHL L E. A modern course on statistical physics[M]. New York: John Willy & Sons, 1998.
- [30] COWAN B. Topics in statistical physics[M]. London: Imperial College Press, 2005.
- [31] PATHRIA R K, BEALE P D. Statistical mechanics[M]. Amsterdam: Elsevier Ltd. , 2011 (3rd Ed.).
- [32] DAILY J W. Statistical thermodynamics an engineering approach[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2019.
- [33] DALARSSON N, DALARSSON M, GOLUBOVIC L. Introductory statistical thermodynamics[M]. Amsterdam: Elsevier, Inc. 2011.
- [34] Goldstein D. State of Matter [M]. New York: Dovor Press, 1985.
- [35] Kaufman M. Principles of thermodynamics[M]. London: Taylor & Francis Group, LLC, 2002.