

負絕對溫度下的勒夏忒列原理*

嚴 子 浚

(廈門大學物理系)

提 要

本文指出,在負絕對溫度下的勒夏忒列原理其形式可以不变,唯关于副“力”作用的内容却与正絕對溫度情况的相反。并附带指出,关于麦氏关系问题应滿足什么条件才能符合勒夏忒列原理的推论。

一、引 言

自从 1951 年发现了核自旋系統可以处在負的絕對溫度的状态后,許多学者都注意到,在这种新的情况下,热力学及統計物理应作如何适当的改变。最先在这方面作了比較全面考究的是 Ramsey^[1],他对負溫度¹⁾情况下的热力学及統計物理作了扼要的闡述。后来一些学者又作了补充,如 Hecht^[2], Vysin^[3], 等等。Hecht 指出,在負溫度情况下,热动平衡条件与正溫度情况不同的是热力势为极大而不是极小,因此負溫度情况下的平衡的稳定条件正好与正溫度情况的相反,即热力势的二級变分应为負的而不是正的。Vysin 利用此結果得出了負溫度系統的一些普遍性質。

但是到目前为止,关于热力学中的一个很重要的普遍原理——勒夏忒列原理——在此新情况下有否必要改变还没有人考虑过。我們知道,勒夏忒列原理是依赖于平衡的稳定条件的,既然在負溫度情况下的稳定条件与正溫度情况下的有所不同,那么在負溫度情况下的勒夏忒列原理有必要重新考虑。

二、負溫度情况下的稳定条件

由于本文仅討論正負兩溫度下的勒夏忒列原理有什么不同,所以为了討論方便起見,只要以最簡單的热力学体系作为例子來說明即已足够。設这样系統的热力学基本方程可表为

$$dU = TdS + Ydx, \quad (1)$$

这里 X 称广义坐标, Y 称广义力。至于有关化学平衡問題下面另作討論。

当系統的热力学基本方程可表为(1)式时,則在正溫度情况下,平衡的稳定条件可表为^[4]

$$\delta T \delta S + \delta Y \delta x > 0, \quad (2)$$

* 1964 年 6 月 8 日收到。

1) 本文专指絕對溫度。

由此易得

$$\left(\frac{\partial x}{\partial Y}\right)_T > 0, \quad (3)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_x > 0, \quad (4)$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial Y}\right)_S > 0, \quad (5)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_Y > 0. \quad (6)$$

对于负温度情况, (2)式应改为

$$\delta T \delta S + \delta Y \delta x < 0. \quad (7)$$

因此(3)–(6)式应相应地改为

$$\left(\frac{\partial x}{\partial Y}\right)_T < 0, \quad (8)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_x < 0, \quad (9)$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial Y}\right)_S < 0, \quad (10)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_Y < 0. \quad (11)$$

当考虑化学平衡问题时, 在正温度情况下可由稳定条件得^[4]

$$\phi^a > 0, \quad (12)$$

式中

$$\phi^a = \sum_{i,j=1}^k \phi_{ij}^a \delta x_i^a \delta x_j^a,$$

而 $\phi_{ij}^a = N^a \partial \mu_i^a / \partial N_j^a$; $x_i^a = \frac{N_i^a}{N^a}$; k 为独立组元数; $N^a = \sum_i N_i^a$, μ_i^a 和 N_i^a 分别为第 α 相、第 i 组元的化学势和克分子数。同样, 在负温度情况下, (12)式应改为

$$\phi^a < 0. \quad (13)$$

有了这些结果即可讨论负温度情况下的勒夏忒列原理有否必要改变。

三、负温度情况下的勒夏忒列原理

勒夏忒列原理在正温度区域可表述如下:

把平衡态的某一因素加以改变之后, 将使平衡态向抵消原来因素改变的效果的方向转移。

这原理可分为三类来讨论^[4]: 第一类是关于麦氏关系的; 第二类主要是关于化学平衡的问题; 第三类是关于副“力”的衰减作用。下面先来讨论副“力”的衰减作用。

为了表述方便起见, 将 S 和 T 亦看做 X 和 Y , 这样(1)式可改写成

$$dU = Y_1 dx_1 + Y_2 dx_2, \quad (1')$$

而副“力”的衰减作用可表述为: 力 Y_2 的改变降低坐标 x_1 随力 Y_1 的变化率。数学表式

为

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial Y_1}\right)_{x_2} < \left(\frac{\partial x_1}{\partial Y_1}\right)_{Y_2}, \quad (14)$$

把力与坐标交换之后,得坐标 x_2 的改变降低力 Y_1 随坐标 x_1 的变化率. 数学表式为

$$\left(\frac{\partial Y_1}{\partial x_1}\right)_{Y_2} < \left(\frac{\partial Y_1}{\partial x_1}\right)_{x_2}. \quad (15)$$

(15)式可証明如下:

$$\left(\frac{\partial Y_1}{\partial x_1}\right)_{Y_2} = \frac{\partial(Y_1, Y_2)}{\partial(x_1, x_2)} / \left(\frac{\partial Y_2}{\partial x_2}\right)_{x_1} = \left(\frac{\partial Y_1}{\partial x_1}\right)_{x_2} - \left(\frac{\partial Y_1}{\partial x_2}\right)_{x_1} / \left(\frac{\partial Y_2}{\partial x_2}\right)_{x_1},$$

由于在正温度区域 $\left(\frac{\partial Y_2}{\partial x_2}\right)_{x_1} > 0$ 是稳定条件所要求的, 因此(15)式得証. 显然(14)式可同样証明之.

对于负温度区域, 稳定条件恰好改号, 因此(14)和(15)式应改为

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial Y_1}\right)_{x_2} > \left(\frac{\partial x_1}{\partial Y_1}\right)_{Y_2}, \quad (16)$$

$$\left(\frac{\partial Y_1}{\partial x_1}\right)_{Y_2} > \left(\frac{\partial Y_1}{\partial x_1}\right)_{x_2}, \quad (17)$$

即副“力”的衰减作用在负温度区域应改为副“力”的增强作用. 这就违反了正温度情况下的勒夏忒列原理的普遍表述. 但是, (16)和(17)式的意义可以用另一种方式来表述, 即可表为: 坐标 x_2 的改变缓和了坐标 x_1 随力 Y_1 的变化率; 或力 Y_2 的改变缓和了力 Y_1 随坐标 x_1 的变化率. 即(16)和(17)式的意义可理解为副“坐标”的缓和作用. 这是符合正温度情况下的勒夏忒列原理的普遍表述的. 所以在负温度情况下, 单从副“力”作用的问题来看, 勒夏忒列原理的普遍表述可以不变, 唯副“力”的衰减作用应改为副“坐标”的缓和作用. 究竟表述的形式保持原来的好还是改变的好要依其他两个问题而定.

关于麦氏关系问题, 从(1)式可得

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_s = \left(\frac{\partial Y}{\partial S}\right)_x, \quad (18)$$

又

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_s = -\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_T / \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_x = -\left(\frac{\partial S}{\partial Y}\right)_T \left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_T / \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_x,$$

所以

$$-\left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial Y}\right)_T = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_x \left(\frac{\partial Y}{\partial S}\right)_x. \quad (19)$$

将变数变换, 从(19)式可得

$$-\left(\frac{\partial x}{\partial Y}\right)_s \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_s = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_Y \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_Y, \quad (20)$$

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_s \left(\frac{\partial T}{\partial Y}\right)_s = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_x \left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_x, \quad (21)$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial Y}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_T = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_Y \left(\frac{\partial x}{\partial S}\right)_Y. \quad (22)$$

在正温度区域, 应用(3)—(6)式即可说明(19)和(20)两式是符合勒夏忒列原理的, 而(21)

和(22)两式则相反。

对于负温度区域,虽然相应的稳定条件全部改号,但因(19)~(22)式的两边都包含一个与稳定条件有关的因子,所以在负温度情况下,从麦氏关系问题来看,勒夏忒列原理的内容完全不变。但是由于在麦氏关系问题上,有些是与勒夏忒列原理的推论相反的,所以表述的形式有否必要改变¹⁾还必须进一步考查。

从上面的讨论可以看到,(19)和(20)两式与(21)和(22)两式有个很重要的区别,前两式中与稳定条件有关的因子是受过副“力”作用的,而后两式则没有。由此可得出结论:在麦氏关系问题上要符合勒夏忒列原理,必须将麦氏关系化成类似于(19)或(20)那样的式子,使得其中与稳定条件有关的因子受过副“力”作用,否则就不符。可见副“力”的作用在勒夏忒列原理中是具有本质重要的意义。于是在负温度区域也应该认为是这样,即要受过副“坐标”²⁾缓和作用的才行。这样,从麦氏关系问题来看,勒夏忒列原理的表述形式在正负两个温度区域应该相同。

关于化学平衡问题,也同样为了简单起见而不影响普遍性,仅讨论体系中只有一个化学反应的情形。这样,从化学平衡条件出发,可得^[4]

$$\psi \left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_p = \Delta S = \frac{\Delta H}{T}, \quad (23)$$

$$\psi \left(\frac{\partial \xi}{\partial p} \right)_T = -\Delta V, \quad (24)$$

这里 $\psi = \sum_a \psi^a$, ΔH 是定压反应热,而 ξ 叫做反应度,其定义为

$$N_i^* = \nu_{ia}\xi + \bar{N}_i^{*3)},$$

其中 ν_{ia} 为化学反应的计量系数, $\bar{N}_i^*$ 对于某一化学反应是个正常数。很容易看出,(23)和(24)式中的 ΔS 和 ΔV 可写成

$$\Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T,p}, \quad \Delta V = \left(\frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{T,p}.$$

于是(23)和(24)式又可写成

$$\psi \left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T,p} = - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\xi,p} \left(\frac{\partial T}{\partial \xi} \right)_{p,s}, \quad (25)$$

$$\psi \left(\frac{\partial \xi}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{\xi,T} \left(\frac{\partial p}{\partial \xi} \right)_{T,v}. \quad (26)$$

由此,在正温度区域,根据稳定条件知 $\psi > 0$, $\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\xi,p} > 0$, $\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{\xi,T} < 0$ 。因此由(25)和(26)式即可推出符合勒夏忒列原理的推论。对于负温度区域,虽然稳定条件应改为 $\psi < 0$, $\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\xi,p} < 0$, $\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{\xi,T} > 0$, 但同样可由(25)和(26)式推出符合勒夏忒列原理的推论。因此从化学平衡问题来看,正负两温度下的勒夏忒列原理是完全相同的。

还值得指出,这一类化学平衡问题可以在数学形式上化到麦氏关系问题上去,只要我

1) 亦可采用相反的表述,则使得原来不符的在负温度情况下相符,而原来相符的却变成相反。

2) 副“坐标”与副“力”意义相同。

3) 一般应定义为 $N_i^* = N_0 \nu_{ia}\xi + \bar{N}_i^a$, 这里取 $N_0 = 1$ 。

們引进一个新的变数 Ξ 作为 ξ 的共轭力, 而把 ξ 当作一个坐标. Ξ 的定义是

$$\Xi = \sum_{i,a} \nu_{ia} \mu_i^a, \quad (27)$$

在引进这个新的变数之后, 有化学变化的简单系统的热力学基本方程可写成

$$dU = TdS - p dV + \Xi d\xi. \quad (28)$$

对于吉布斯函数 $G = U - TS + pV$ 来说, 麦氏关系是

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T,p} = -\left(\frac{\partial \Xi}{\partial T}\right)_{p,\xi}, \quad (29)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial \Xi}{\partial p}\right)_{T,\xi}. \quad (30)$$

另根据 Ξ 和 ψ 的定义容易得

$$\psi = \left(\frac{\partial \Xi}{\partial \xi}\right)_{T,p}, \quad (31)$$

所以

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \Xi}{\partial T}\right)_{p,\xi} &= -\left(\frac{\partial \Xi}{\partial \xi}\right)_{T,p} \left(\frac{\partial \xi}{\partial T}\right)_{p,\Xi} = -\psi \left(\frac{\partial \xi}{\partial T}\right)_{p,\Xi}, \\ \left(\frac{\partial \Xi}{\partial p}\right)_{T,\xi} &= -\left(\frac{\partial \Xi}{\partial \xi}\right)_{T,p} \left(\frac{\partial \xi}{\partial p}\right)_{T,\Xi} = -\psi \left(\frac{\partial \xi}{\partial p}\right)_{T,\Xi}, \end{aligned}$$

而(25)和(26)式就是麦氏关系(29)和(30)式.

另一方面, 由此再一次看到在麦氏关系问题上, 只要与稳定条件有关的因子受过副“力”作用的就符合勒夏忒列原理; 从(31)式可看到, ψ 受过副“力”作用是很显然的, 而(25)和(26)式中的因子 $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\xi,p}$ 和 $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{\xi,T}$ 都是受过副力 Ξ 作用的. 这也再一次证实了副“力”的作用在勒夏忒列原理中是具有本质重要的意义.

从上面讨论的结果可得出结论: 在正负两个温度区域, 勒夏忒列原理应该采取同样的表述, 但关于副“力”作用的内容恰恰相反, 原来副“力”的衰减作用应改为副“坐标”的缓和作用, 而关于麦氏关系和化学平衡问题则完全一样.

四、例 子

最后, 将上面所得到的普遍性结论用于核自旋系统看看将得到什么结果. 对于核自旋系统, 热力学基本方程可表为^[1]

$$dU = TdS - Md\mathcal{H}, \quad (32)$$

这里 M 是磁矩; $\mathcal{H}$ 是外磁场强度. 于是在正温度区域, 应用(14)和(15)式可得

$$\left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial M}\right)_S > \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial M}\right)_T, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\mathcal{H}} < \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_M \rightarrow C_{\mathcal{H}} < C_M \quad (33)$$

和

$$\left(\frac{\partial M}{\partial \mathcal{H}}\right)_T > \left(\frac{\partial M}{\partial \mathcal{H}}\right)_S, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_M < \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{\mathcal{H}} \rightarrow \frac{1}{C_M} < \frac{1}{C_{\mathcal{H}}} \quad (34)$$

式中 $C_{\mathcal{H}}$ 和 C_M 分别为 $\mathcal{H}$ 和 M 不变时的热容量; $C_{\mathcal{H}} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\mathcal{H}}$, $C_M = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_M$.

再应用(3)–(6)式可得

$$\left(\frac{\partial M}{\partial \mathcal{H}}\right)_s < \left(\frac{\partial M}{\partial \mathcal{H}}\right)_T < 0, \quad C_M > C_{\mathcal{H}} > 0. \quad (35)$$

这些式子的物理意义都是非常明显的。

对于负温度区域,应用(16)和(17)式可得

$$\left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial M}\right)_s < \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial M}\right)_T, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\mathcal{H}} > \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_M \rightarrow C_{\mathcal{H}} < C_M, \quad (36)$$

和

$$\left(\frac{\partial M}{\partial \mathcal{H}}\right)_T < \left(\frac{\partial M}{\partial \mathcal{H}}\right)_s, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_M > \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\mathcal{H}} \rightarrow \frac{1}{C_M} < \frac{1}{C_{\mathcal{H}}}. \quad (37)$$

再应用(8)–(11)式可得

$$\left(\frac{\partial M}{\partial \mathcal{H}}\right)_s > \left(\frac{\partial M}{\partial \mathcal{H}}\right)_T > 0, \quad C_M > C_{\mathcal{H}} > 0. \quad (38)$$

这些式子的意义同样是非常明显的。由此可见, $C_M > C_{\mathcal{H}} > 0$ 这个结论对于正负两温度区域都是一样的。

参 考 文 献

- [1] Ramsey, N. F., *Phys. Rev.*, **103** (1956), 20.
- [2] Hecht, E., *Phys. Rev.*, **119** (1960), 1443.
- [3] Vysin, V., *Phys. Letters*, **7** (1963), 120.
- [4] 王竹溪, 热力学 (1955).

LE CHATELIER'S PRINCIPLE AT NEGATIVE ABSOLUTE TEMPERATURES

YAN ZI-JUN

(Department of Physics, Amoy University)

ABSTRACT

In this paper, it is shown that for negative absolute temperatures the form of the Le Chatelier's principle may not be changed, but the content of the second "force" action is opposite to that for positive absolute temperatures. Secondly, it is shown what condition is required for Maxwell's relations to fulfil the deduction of the Le Chatelier's principle.