



状态量熵应为负值

薛提微¹, 吴晶², 李阳¹, 过增元^{1*}

1. 清华大学工程力学系, 热科学与动力工程教育部重点实验室, 北京 100084;

2. 华中科技大学能源与动力工程学院工程热物理系, 武汉 430074

* 联系人, E-mail: demgzy@tsinghua.edu.cn

2022-01-07 收稿, 2022-03-22 修回, 2022-03-25 接受, 2022-03-25 网络版发表

国家自然科学基金(51356001)资助

摘要 物理量的正负值性质不仅取决于它的零点选择, 还通常与它的物理意义有关. 一般约定用正值代表正面的、积极的事物, 负值代表负面的、消极的事物. 然而, 状态量熵却是一个“奇怪”的物理量. 它代表了一种负面的、消极的事物, 但却一直被视为正值. 基于平衡态热力学的对称性, 我们建立了一个理想固体状态方程, 该方程要求熵应具有负值性质; 并从物理上规定了熵的零点应为熵的极大值点, 即零压理想气体(理想气体的极限状态). 分析表明, 普朗克关于能斯特热定理的熵表述并不普适, 它仅对单组分物质如完美晶体有效, “熵不可能为负”并不是一个绝对的事实. 历史上选择零温完美晶体作为熵的零点是非物理操作, 只涉及方便性的问题. 以零压理想气体作为熵的零点, 其他所有热力学状态的熵均为负值, 实现了熵的零点与其宏观和微观物理意义的统一, 熵的负值(即熵的绝对值)愈小, 系统的不可用能愈大(可用能愈小), 无序度愈大(有序度愈小). 这与人们的认知习惯相符. 与选择零温完美晶体作为熵的零点不同, 零压理想气体作为熵的零点同时也是热力学对称性的要求, 是一种基于物理本质的选择. 此外, 零压理想气体是理想气体状态方程和理想固体状态方程共同的熵零点, 可以对两个极端方程之间的各种实际状态方程的适用范围作统一定位和划分.

关键词 熵, 负值, 零点, 理想固体, 理想气体

熵是热力学的核心物理量之一, 它充满着神秘色彩. 自1865年克劳修斯(Clausius)^[1,2]正式提出熵概念以来, 关于它的讨论就从未停止过. 普利高津(Prigogine)^[3]曾指出, 熵是一个很奇怪的物理量, 不可能给出一个完备的解释. 冯端^[4]也曾指出, 熵极其重要, 但却又以其难懂而闻名于世. 熵是一个不可观测量. 不像其他可以直接定义的可观测量, 熵是通过变化过程来间接定义的, 这并没有对“熵是什么”给出直接解释^[5]. 最初由宏观方法导出的熵, 目前却始终很难解释其宏观物理意义, 以致“在涉及到熵这一概念时, 就连物理学家本身也存在着相当的混乱.”^[6]也有学者认为: “在宏观理论框架中, 熵的本质是看不清的.”^[7]著名物理学家吴大猷也曾谈

到: “熵的概念, 是很复杂艰深的, 很多书取巧, 只从统计观点来解释熵, 虽不能说这是错的, 但也是不够的.”^[8] 现有的热力学文献和教材只讨论熵的微观物理意义, 极少涉及熵的宏观物理意义. 近年来才有研究阐明, 熵代表一个热力学系统从任意状态过渡到与环境相平衡的状态时所输出热量的不可用能, 简言之就是系统的不可用热^[9,10]. 可以看到, 与熵的衡量系统无序(混乱)程度的微观物理意义相一致, 熵的宏观物理意义也表明熵代表一种负面的事物, 所以从其性质看, 熵应为负值. 然而, 历史上自普朗克(Planck)开始, 熵总是被理所当然地视为正值^[11]. 这与人们的认知习惯相悖, 更增加了熵的神秘气息.

引用格式: 薛提微, 吴晶, 李阳, 等. 状态量熵应为负值. 科学通报, 2022, 67: 3081–3087

Xue T W, Wu J, Li Y, et al. State variable, entropy, should be negative (in Chinese). Chin Sci Bull, 2022, 67: 3081–3087, doi: [10.1360/TB-2022-0040](https://doi.org/10.1360/TB-2022-0040)

最近, 基于平衡态热力学的对称性, 我们提出了一个能够描述高密度极限状态的理想固体状态方程^[12]. 在文献^[12]中, 理想固体被称为理想致密物质(ideal dense matter). 这里, 为显示与理想气体概念的对称性, 进一步指明了其相态. 由相图可推测致密物质应是固体状态, 所以称之为理想固体:

$$TS = R'P, \quad (1)$$

其中, R' 是一个常数, 可称之为理想固体常数. 该方程对称于能够描述低密度极限状态的理想气体状态方程:

$$PV = RT. \quad (2)$$

可以看到, 理想固体状态方程(1)是一个显含状态量熵的等式. 研究表明, 理想固体状态方程与高密度物质的热力学性质相吻合, 而这则要求方程中的熵必须取负值. 这实际上规定了熵的零点应为熵的极大值点. 在该零点下, 其他所有热力学状态的熵均取负值. 熵为负值是热力学对称性的要求, 同时也与熵的宏观和微观物理意义相一致, 体现了熵的基本物理属性.

1 理想固体状态方程

1.1 理想固体状态方程的建立

热力学是一门对称性的科学. 1885年, 厄廷根(Oettingen)^[13]提出了一个热力学的二元互补框架. 他指出, 热力学量与力学量之间具有物理和语言上的对称性. 对于每一个热力学关系, 通过对称变换, 即变量的交换, $T \leftrightarrow P$ 和 $S \leftrightarrow V$, 都可以得到另一个与之互补(对称)的热力学关系. 普朗克^[14]很赞赏这一工作, 并将其称之为“二元论”.

受到这种热力学对称性的启发, 基于理想气体状态方程(2), 通过上述变量交换就得到了理想固体状态方程(1). 理想气体和理想固体是一对对称的物理概念^[12]. 众所周知, 理想气体的极限状态是一个高温或低压极限状态, 它具有无穷大的比体积, 同时具有最大的熵值. 热力学对称性要求, 理想固体的极限状态则是高压或低温极限状态, 它的比体积等于零, 同时它的熵值应最小. 当趋近于低密度极限时, 所有的物质都将表现出理想气体行为; 而当趋近于高密度极限时, 物质应遵循理想固体状态方程^[12]. 大量的物性数据显示, 物质的密度越高, 与理想固体状态方程的吻合度越高. 理想固体状态方程的正确性已得到了较充分的证明^[12].

1.2 零压理想气体作为熵的零点

理想固体状态方程是一个显含状态量熵的等式. 方程既是对物质热力学性质的描述, 反过来, 物质的热力学性质又给出了对熵绝对数值的限制条件. 热力学稳定性要求, 定压热容必须为正值^[15]. 将理想固体状态方程代入定压热容的表达式得到:

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = -\frac{R'P}{T} = -S > 0, \quad (3)$$

于是, 方程中的理想固体常数和熵都必须为负值:

$$R' < 0, S < 0. \quad (4)$$

各种物质的熵随温度和压力的物性变化规律也支持了这一结论^[12], 即只有满足不等式(4), 热物性才能与理想固体状态方程相吻合.

热力学对称性要求理想固体状态方程具有唯一确定的形式, 即方程(1). 与理想气体状态方程不同, 理想固体状态方程显含状态量熵. 这要求, 即使对于简单可压缩系统, 熵的零点也不能任意选择. 而无论是理论证明(热力学稳定性)还是实际物性验证都表明, 理想固体状态方程中的熵应为负值. 又因为热力学系统的压力愈高, 系统的熵值就愈小, 理想固体作为高压(高密度)极限状态, 其熵值应最小, 即负的无穷大. 而要保证上述要求, 就需要选择熵值最大的状态作为熵的零点. 对于所有实际物质, 温度越高, 压力越小, 熵就越大. 而温度越高, 压力越小, 则越接近理想气体的极限状态. 也就是说, 理想固体状态方程熵的零点就是理想气体的极限状态. 将理想气体状态方程代入对应于吉布斯自由能的麦克斯韦关系:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad (5)$$

得到

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -\frac{R}{P} < 0. \quad (6)$$

根据式(6), 熵随着压力的减小而增大, 而且变化斜率也在增大. 于是, 随着压力趋于零, 物质状态趋于理想气体的极限状态(即零压理想气体), 此时熵趋于一个最大值:

$$\lim_{P \rightarrow 0} S = S_{\max}. \quad (7)$$

以绝对压力为零的状态(熵值最大的状态)作为熵的零点:

$$\lim_{P \rightarrow 0} S = 0, \quad (8)$$

那么其他所有热力学状态的熵均取负值。式(8)就是理想固体状态方程所要求的熵的零点。在此零点下, 压力趋于无穷大的极限状态即理想固体的熵为负无穷大:

$$\lim_{P \rightarrow \infty} S = -\infty. \quad (9)$$

2 熵取正值的非物理属性

2.1 熵的引入

1850~1865年期间, 克劳修斯^[1,2]提出了关于可逆热力学循环的两种转换的等价定理, 由此发现了状态量熵, 并给出了其定义式:

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}, \quad (10)$$

其中, 下标rev代表可逆过程。与其他一些可直接定义的物理量不同, 克劳修斯熵是基于过程热量间接定义的, 只涉及熵的变化特性, 并没有规定熵自身取正值还是负值。汤魁野^[5]指出, 这可能是物理理论对状态量的一种绝无仅有的定义方式。对式(10)进行积分就得到克劳修斯熵的宏观表达式:

$$S = \int \frac{1}{T} \delta Q_{\text{rev}} + S_0, \quad (11)$$

其中, S_0 是积分常数。可以看到, 熵的热力学定义只是解释了“熵如何变化”^[5]。Darrow^[16]也指出, 在化学或物理中, 实验测量的永远不是一个系统在任何状态下的熵, 而是两种不同状态下熵的差值, 积分常数的测量已超出了所有实验的能力范围。事实上, 大多数简单可压缩的热力学过程也只涉及熵变而非熵的绝对值, 所以熵的零点选择一般并不影响对热力学过程的分析。这也意味着熵的零点可以人为选定。所有这些都表明, 现有文献没有对熵的绝对值取正值还是负值给出物理约束。

2.2 能斯特热定理

1906年, 能斯特(Nernst)^[17,18]在进行低温实验时发现, 当绝对温度趋于零时, 等温条件下凝聚系的熵变将趋于零:

$$\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S)_T = 0, \quad (12)$$

此即为能斯特热定理。它表明在绝对温度趋于零时, 凝聚系的熵将趋于一个共同的常数。1911年, 普朗克意识到, 对于这个共同的极限, 零是最方便的选择^[19]。因此,

在绝对温度趋于零时, 凝聚系的熵应无限接近于零:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0. \quad (13)$$

普朗克关于能斯特热定理的表述使得物理图像更加简单, 分析计算更加实用方便^[19]。这实际上是选择了绝对温度为零的状态作为熵的零点, 也就是人为设定了积分常数的数值。不过, Eastman^[20]指出, 相较于熵, 熵变才是热力学中唯一必要或重要的物理量, 普朗克的选择仅仅涉及方便性的问题。Callen^[21]也指出, 相比能斯特的表述, 普朗克的表述并没有增加新的热力学内容。

值得注意的是, 能斯特热定理并非普适定理, 它只对单组分物质(如完美晶体)有效。起初, 能斯特认为他的热定理适用于所有凝聚系。贝特洛(Berthelot)定律对于固体和浓缩溶液的近似有效性支持了这种直观的认识^[19]。而普朗克^[22]意识到, 当温度趋于零时, 组分混合所产生的熵不太可能自动消失。后来的实验证实普朗克是正确的。鉴于大量实验事实, 刘易斯(Lewis)和兰道尔(Randall)^[23]最终给出了一个关于能斯特热定理更严谨的表述, 即如果在绝对零度时, 将某些晶体状态中每个元素的熵取为零, 则每一物质都有一个有限的正熵(如固溶体), 而完美晶体具有最有序结构, 它的熵值为零。这里实际上对熵的零点选择施加了进一步的限制, 即规定温度为绝对零度, 且物质结构为完美晶体的热力学状态的熵值为零。

鉴于以上考虑, 普朗克得出结论, 熵永远不可能取得负值。然而, 这一结论后来逐渐淡化了熵有零点的前提而被过分推广了。“熵永远不可能为负”甚至成为了热力学第三定律的一般表述^[11]。令人遗憾的是, 大多数学者包括普朗克自己并未意识到这一问题。熵取正值还是负值是由熵的零点所决定, 而人为选择熵的零点是非物理操作, 只涉及方便性的问题, 因此它并不是唯一的选择。当选择熵值相对较大的状态作为熵的零点时, 其他热力学状态的熵就可能出现负值。事实上, 一些经典教科书(如*Thermodynamics for Engineers*^[24])为便于数据分析, 经常选择一些特定状态(如标准沸点)作为熵的零点, 此时就可能出现负值的熵。

此外, 即使以绝对温度为零度的完美晶体作为熵的零点, 也有可能出现熵为负值的情形。物质的热力学状态受众多因素(比如温度、压力和物质结构等)的影响。能斯特^[17,18]的低温实验以及后续其他学者验证能斯特热定理的相关实验, 都是在相对低压条件下进行

的,物质在这样的条件下可以维持一个稳定的有限体积.当压力不断增大,物质内部先前被冻结的自由度会变得活跃^[20],那么零温时物质的熵就可能继续减小.这种活跃的自由度表现在,随着物质不断被压缩,物质内部原子核结构被破坏,产生压致电离现象,表现为物质的“软化”^[25,26].而且热力学理论表明,当压力增大到无穷大,没有什么可以限制熵的减小^[11].因此,即使温度为绝对零度的完美晶体,也并非自然界中的最小熵状态.“熵不可能为负”并不是一个绝对的事实.

3 熵取负值的物理本质

3.1 熵宏观和微观物理意义的统一

绝大部分物理量(包括广延量和强度量)的正负值都是相对的,它们取决于零值参考点的选择,例如重力场中的位势、静电场中的电势和物体的温度等.零点选择可以是完全的非物理操作,仅涉及方便性的问题,有些则可能是基于物理本质的选择.物理量的正负值还取决于某种约定或规定.有些约定或规定取决于物理量之间相对立的性质,例如正电荷与负电荷,还有一些依据的则是物理量本身的物理意义.在人们的思维习惯里,如果一个物理量代表的是正面、积极的事物,那么通常约定它为正值,如果代表的是负面、消极的事物,则约定它为负值.例如,收获为正值,损失为负值;盈利为正值,欠债为负值;可用事物为正值,不可用事物为负值等.

热力系统熵(可用能)是指闭口系输出热量通过可逆热机做功,并和环境达到热力学平衡时,所能作出的最大功量.系统熵的表达式为^[10]

$$E_a = (U - U_0) + P_0(V - V_0) - T_0(S - S_0), \quad (14)$$

其中,等式右边第二项表示不可用功,右边第三项表示不可用热.不可用功和不可用热是系统向环境输出功量与热量时系统内能中的不可用部分.为了与人们的认知习惯相一致,根据不可用热和不可用功的物理意义,可统一约定它们为负值,其表达式分别为

$$P_0(V - V_0) < 0, T_0(S_0 - S) < 0. \quad (15)$$

于是,系统熵的表达式可改写为

$$E_a = (U - U_0) + P_0(V - V_0) + T_0(S_0 - S), \quad (16)$$

该表达式与上述约定相一致.进一步,由系统不可用热的表达式可知,当环境状态给定时,系统熵愈大(系统的

熵大于环境的熵),则由系统向环境输出的热量就愈大,那么系统输出热量中的不可用部分就愈大.也就是说,熵是系统不可用热的量度.熵的宏观物理意义表明熵代表一种负面的事物.为了与熵及其不可用能的约定相一致,也应当选取熵的最大值点作为熵的零点,即熵为负值:

$$S_0 < S < 0, \quad (17)$$

这体现了熵的宏观物理本质.

从微观角度看,熵是系统无序(混乱)程度的量度^[27].这同样表明了熵代表一种负面的事物.取无序度最大(有序度最小)的状态作为熵的零点,同样得到负值的熵:

$$S = S - S_{\max} = k \ln \Omega - k \ln \Omega_{\max} = k \ln \frac{\Omega}{\Omega_{\max}} < 0, \quad (18)$$

取熵最大值点作为熵的零点,则其他热力学状态的熵始终取负值.此时,熵的零点选择与熵的宏观和微观物理意义都相统一.熵的负值(即熵的绝对值)愈小,那么系统的不可用能愈大(可用能愈小),无序度愈大(有序度愈小).

3.2 理想固体与理想气体熵概念的统一

物理量正负值约定或零点选择对只有加减形式的数学运算是没有影响的.然而,在有乘除形式的数学运算中,对物理量正负值约定或零点选择则有特定要求.在描述热力学参数的状态方程中,参数的零值参考点就不能任意选择,因为方程中各参数之间具有非线性关系.例如在理想气体状态方程(2)中,热力学温度的零点必须是绝对零度,压力的零点则必须是绝对真空.

对于理想固体状态方程(1),前面分析已指出,要与物质的热力学性质相吻合,方程中的熵必须为负值.因此,只有熵值最大的状态才可以成为理想固体状态方程中熵的零点.该最大熵值点就是压力为零或温度为无穷大的理想气体极限状态.而理想气体状态方程中体积的零点则是温度为零或压力为无穷大的理想固体极限状态(零体积状态).在该零点下,体积始终取正值.也就是说,理想气体状态方程体积的零点是零温理想固体,而理想固体状态方程熵的零点则是零压理想气体.理想固体状态方程是热力学对称性的产物.零压理想气体作熵零点(即熵取负值)同样也是热力学对称性的要求.

此外,理想固体状态方程中显含熵,方程中熵的零

点不能任意选择,即必须是零压理想气体,而理想气体状态方程中不含熵,那么它的熵零点可以任意选择.于是,零压理想气体可作为理想气体状态方程和理想固体状态方程共同的熵零点.如此一来,对各种热力学状态以及状态方程就可以进行统一分析和比较.比如,通过熵值来判别各种状态方程的适用范围,在理想气体状态方程和理想固体状态方程这两个极端方程之间,各种实际物质的状态方程都可以找到自己的定位,如表1所示.

3.3 熵的零温零点与零压零点的比较

表2对比了不同物质状态分别在两种熵零点下的数值特征.零压理想气体和零温理想固体作为物质状态的两个极端,体积分别为无穷大和零.中间的物质状态如完美晶体则具有一个有限的体积.以零温完美晶体作为熵的零点时,除理想固体外,其他绝大部分物质状态均具有正值的熵.以零压理想气体作为熵的零点时,则其他所有物质状态均具有负值的熵,尤其零温理想固体的熵为负无穷大.

零温状态下,物质一般具有有限的体积,而不同的

表 1 零压理想气体作熵零点时各种状态方程与熵值的对应关系
Table 1 Corresponding relations between various equations of state and entropy with zero-pressure ideal gas as the zero point

熵	状态方程
$S=0$	理想气体状态方程
$S<0$	范德瓦耳斯方程
	截断维里方程
	R-K方程
	BWR方程
	Tait方程
	格留乃森方程
$S=-\infty$	理想固体状态方程

表 2 零温和零压作为熵零点的比较

Table 2 Comparison of zero-temperature and zero-pressure as the zero point of entropy

物质状态	体积	零温作熵零点	零压作熵零点
零压理想气体	$V = \infty$	$S = \infty$	$S=0$
范德瓦耳斯气体			
超临界流体		$S>0$	
液体	$V>0$		$S<0$
非晶固体			
完美晶体		$S=0$	
零温理想固体	$V=0$	$S<0$	$S = -\infty$

物质内部结构会导致不同的熵值.因此,要规定零温下熵的零点,就必须进一步施加具体物质结构的限制,即不仅要规定绝对温度为零,还要进一步限定物质结构(完美晶体).而零压状态作为熵的零点则避免了这个问题.零压状态下,物质具有无穷大的比体积,此时不会有物质内部结构的影响,物质完全表现出理想气体性质.从这一角度看,相比零温状态,零压状态作为熵的零点更加方便.

更为重要的是,以零温完美晶体作为熵的零点,绝大部分热力学状态的熵均取正值,它与理想固体状态方程中的熵概念不符,而且与焓的表达式中各项物理量的约定不符,与熵的宏观和微观物理意义也都不符合.当以零压理想气体作为熵的零点,则同时解决了上述问题.与零温状态不同,零压状态作为熵的零点是一种基于物理本质的选择.

4 结论

基于平衡态热力学的对称性,近来提出了一个描述高密度物质热力学性质的理想固体状态方程.该方程中显含熵,因此熵的零点不能任意选择.该方程要求熵必须为负值,这从物理上规定了熵的零点应为熵的最大值点.进一步分析显示,该零点就是零压理想气体.在该零点下,其他所有热力学状态的熵均取负值.

普朗克关于能斯特热定理的熵表述并不普适,它仅对单组分物质如完美晶体有效.即使温度为绝对零度的完美晶体也并非自然界中的最小熵状态.“熵不可能为负”并不是一个绝对的事实.选择零温完美晶体作为熵的零点是非物理操作,只涉及方便性的问题.

以零压理想气体作为熵的零点,其他热力学状态的熵为负值,能够更好地理解熵的物理意义.因为负值总是代表消极的不可用事物,从宏观角度讲,熵反映了系统输出热量不能做功的部分.从微观角度讲,熵反映了系统的混乱程度.熵取负值实现了与其宏观和微观物理意义的统一.这与人们的认知习惯相符合.

理想气体状态方程体积的零点是零温理想固体,而理想固体状态方程熵的零点则是零压理想气体,这表明零压理想气体作熵的零点也是热力学对称性的要求.由于理想气体状态方程中不含熵,它的熵零点可以任意选择.于是,零压理想气体可以作为理想气体状态方程和理想固体状态方程共同的熵零点,从而对两个极端方程之间各种实际状态方程的适用范围作统一定位和划分.

参考文献

- 1 Clausius R. The Mechanical Theory of Heat, with Its Applications to the Steam-Engine and to the Physical Properties of Bodies. London: John van Voorst, 1867
- 2 Clausius R, Walter R. The Mechanical Theory of Heat. London: Macmillan and Co., 1879
- 3 Prigogine I. What is entropy? *Naturwissenschaften*, 1989, 76: 1–8
- 4 Feng D. Tracing to the Source: The World of Entropy (in Chinese). Beijing: Science Press, 2016 [冯端. 溯源探幽: 熵的世界. 北京: 科学出版社, 2016]
- 5 Tang S Y. Entropy: An Analysis of A Century's Mystery (in Chinese). Hefei: University of Science and Technology of China Press, 2004 [汤甦野. 熵: 一个世纪之谜的解析. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2004]
- 6 Yang B Y. Synergetics: Theory and Applications (in Chinese). Beijing: Science and Technology of China Press, 1990 [杨炳奕. 协同学: 理论与应用. 北京: 中国科学技术出版社, 1990]
- 7 Zhao K H, Luo W Y. New Concept Physics Tutorial (in Chinese). Beijing: Higher Education Press, 1998 [赵凯华, 罗蔚茵. 新概念物理教程. 北京: 高等教育出版社, 1998]
- 8 Wu D Y. Wu Dayou's Anthology (in Chinese). Hangzhou: Zhejiang Literature and Art Publishing House, 1999 [吴大猷. 吴大猷文集. 杭州: 浙江文艺出版社, 1999]
- 9 Wu J, Guo Z Y. An exploration for the macroscopic physical meaning of entropy (in Chinese). *Sci Sin Tech*, 2010, 40: 1037–1043 [吴晶, 过增元. 熵的宏观物理意义的探索. *中国科学: 技术科学*, 2010, 40: 1037–1043]
- 10 Xue T W, Zhao T, Guo Z Y. Work entropy and work exergy (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2019, 64: 1309–1318 [薛提微, 赵甜, 过增元. 功熵与功焓. *科学通报*, 2019, 64: 1309–1318]
- 11 Lewis G N. Entropy at infinite pressure and the equation of state of solids. *Zeitschr Physikal Chem*, 1927, 130: 532–538
- 12 Xue T W, Guo Z Y. A general equation of state for high density matter from thermodynamic symmetry. *J Appl Phys*, 2022, 131: 044902
- 13 Oettingen A. Die thermodynamischen Beziehungen antithetisch entwickelt, *Mémoires de l'Académie impériale des Sciences de Saint-Petersbourg*, Tome Twentieth XII. 1885. 1–70
- 14 Planck M. Die thermodynamischen Beziehungen antithetisch entwickelt. *Annalen der Physik (Beiblätter)*, Twentieth III. 1889. 466–469
- 15 Chen H F, Du J H. Advanced Engineering Thermodynamics (in Chinese). Beijing: Tsinghua University Press, 2003 [陈宏芳, 杜建华. 高等工程热力学. 北京: 清华大学出版社, 2003]
- 16 Darrow K K. Entropy. *Bell Syst Tech J*, 1942, 21: 51–74
- 17 Nernst W. Untersuchungen über die spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen. *Sitzungsber Königl Preuss Akad Wissenschaft*, 1910, 10: 262–282
- 18 Nernst W. Der Energieinhalt fester Stoffe. *Ann Phys*, 1911, 341: 395–439
- 19 Coffey P. Chemical free energies and the third law of thermodynamics. *Hist Stud Phys Biol Sci*, 2006, 36: 365–396
- 20 Eastman E D. The third law of thermodynamics. *Chem Rev*, 1936, 18: 257–275
- 21 Callen H B. Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics. New York: John Wiley & Sons, 1998
- 22 Planck M. Über neuere thermodynamische Theorien. Vortrag gehalten am 16. Dezember 1911 in der Deutschen chemischen Gesellschaft in Berlin. Akademische Verlagsgesellschaft, 1912
- 23 Lewis G, Randall M. Thermodynamics. New York: McGraw-Hill, 1961
- 24 Potter M C, Somerton C W. Thermodynamics for Engineers. New York: McGraw-Hill Education, 2014
- 25 Tang W H, Zhang R Q. Introduction to Equation of State Theory and Computation (in Chinese). Changsha: Press of National University of Defense Technology, 1999 [汤文辉, 张若棋. 物态方程理论及计算概论. 长沙: 国防科技大学出版社, 1999]
- 26 Tang Y Q. Statistical Mechanics and its Application in Physical Chemistry (in Chinese). Beijing: Science Press, 1964 [唐有祺. 统计力学及其在物理化学中的应用. 北京: 科学出版社, 1964]
- 27 Wang Z C. Thermodynamics and Statistical Physics (in Chinese). Beijing: Higher Education Press, 2003 [汪志诚. 热力学·统计物理. 北京: 高等教育出版社, 2003]

Summary for “状态量熵应为负值”

State variable, entropy, should be negative

Tiwei Xue¹, Jing Wu², Yang Li¹ & Zengyuan Guo^{1*}

¹ Key Laboratory for Thermal Science and Power Engineering of Ministry of Education, Department of Engineering Mechanics, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

² Department of Engineering Thermophysics, School of Energy and Power Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China

* Corresponding author, E-mail: demgzy@tsinghua.edu.cn

The positive-and-negative property of a physical quantity is usually related to its physical meaning. The general convention is to use positive values to represent positive things and negative values to represent negative things. However, the state variable, entropy, is a strange physical quantity. From a macroscopic perspective, entropy represents the unavailable energy of the heat output of a thermodynamic system as it changes from an arbitrary state to a state in equilibrium with the environment, in short, the unavailable heat of the system. From a microscopic point of view, entropy represents the degree of disorder (chaos) in a system. Both the macroscopic and microscopic physical meanings of entropy indicate that it represents a negative thing. Therefore, entropy should be negative by its nature. However, historically, since Planck's statement of Nernst's heat theorem, entropy has always been taken for granted as a positive value. This is contrary to people's cognitive habits, which adds to the mystery of entropy. Analyses indicate that Planck's statement of Nernst's heat theorem is not general and is valid only for single-component substances, such as perfect crystals. It is not an absolute fact that “entropy cannot be negative”. The Planck's choice of a zero-temperature perfect crystal as the zero point of entropy is a non-physical operation and involves only a matter of convenience. Recently, based on the symmetry of reversible thermodynamics, a new equation of state for ideal solids has been established. Since entropy is explicitly included in the equation of state for ideal solids, the zero point of entropy cannot be chosen arbitrarily. The analysis from the thermodynamic stability and the verification of the property data show that entropy in the ideal solid equation of state must have a negative value. This physically specifies that the zero point of entropy should be the point of maximum entropy, i.e., the zero-pressure ideal gas limiting state. In fact, the ideal gas equation of state has a zero point of volume. That is the ideal solid limiting state (zero-volume state). At this zero point, the volume always takes a positive value. In brief, the zero point of volume of the ideal gas equation of state is the zero-temperature ideal solid, while the zero point of the entropy of the ideal solid equation of state is the zero-pressure ideal gas. The ideal solid equation of state is a creation of thermodynamic symmetry. The zero point of entropy, i.e., zero-pressure ideal gas is likewise a requirement of thermodynamic symmetry. The smaller the absolute value of negative entropy, the greater the unavailable energy of the system (the smaller the available energy) and the higher the degree of disorder of the system (the lower the degree of order). This is consistent with people's cognitive habits. In addition, the zero-pressure ideal gas can be used as the zero point of entropy for both the ideal gas and the ideal solid equations of state, thus allowing a uniform orientation and division of the applicability of various practical equations of state between these two extreme equations of state. Unlike the choice of zero-temperature perfect crystal as the zero point of entropy, when zero-pressure ideal gas is used as the zero point of entropy, entropy takes a negative value, which is in accordance with the physical meaning of entropy and is also the requirement of thermodynamic symmetry. Taking a negative value for entropy is the physical, essential choice.

entropy, negative value, zero point, ideal solid, ideal gas

doi: [10.1360/TB-2022-0040](https://doi.org/10.1360/TB-2022-0040)