

热力学与统计物理学

热点问题思考与探索

陈金灿 苏国珍 编著



科学出版社
www.sciencep.com

热力学与统计物理学

热点问题思考与探索

陈金灿 苏国珍 编著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书根据厦门大学严子浚、陈丽璇、陈金灿、苏国珍等老师在长期从事热力学与统计物理学的教学和科研实践中所撰写的 40 多篇教学研究论文和部分科研论文,同时吸收近年来国内外有关热力学与统计物理学的部分最新研究成果,由陈金灿和苏国珍执笔编写而成。主要内容是对教科书中热力学与统计物理学理论的拓展与应用,既有理论上的意义,又有方法上的创新,并且在现实生活中具有应用价值。本书既不同于现有的热力学与统计物理学教科书,又有别于相关的专著。

本书具有观点明确、方法新颖、内容丰富等特点,可作为高等院校物理学、化学、工程热物理学和其他有关专业的高年级本科生和研究生的热力学与统计物理学理论的延伸教材或参考书,也可供相关教师和科技工作者参考。

图书在版编目(CIP)数据

热力学与统计物理学热点问题思考与探索/陈金灿,苏国珍编著. —北京:科学出版社,2010

ISBN 978-7-03-028974-2

I. ①热… II. ①陈…②苏… III. ①热力学-高等学校-教材②统计物理学-高等学校-教材 IV. ①O414

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 178566 号

责任编辑:窦京涛 / 责任校对:鲁 素
责任印制:张克忠 / 封面设计:耕者设计工作室

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京市安泰印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2010 年 3 月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2010 年 3 月第一次印刷 印张:19

印数:1—3 000 字数:380 000

定价:32.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

热力学与统计物理学是研究物质热现象和热运动规律的一门物理课程. 热力学是热运动的宏观理论, 其出发点是热力学基本定律. 这些基本定律是在大量的观察和实验基础上归纳总结出来的, 具有高度的可靠性和普遍性. 热力学的主要任务是从热力学基本定律出发, 通过严密的逻辑推理和演绎, 建立热力学理论, 并由此进一步研究各种物质系统的宏观性质以及宏观物理过程的演化规律. 统计物理学是热运动的微观理论, 其出发点是承认宏观物质由大量的微观粒子组成, 微观粒子的运动存在一定统计规律, 物质的宏观性质是大量微观粒子热运动的集体表现. 统计物理学的主要任务是依据微观粒子热运动所满足的统计规律, 通过统计的方法求出各微观量的统计平均值, 导出宏观量与微观量的关系, 从而揭示各种热现象的本质.

热力学与统计物理学的基本原理、基本概念和一般理论, 在各种教科书上已有详细阐述. 然而, 由于教科书本身定位的原因, 对热力学与统计物理学的一些重要应用和热点问题, 无法作全面的探讨, 对有关的最新研究成果无法作充分展示. 本书根据厦门大学严子浚、陈丽璇、陈金灿、苏国珍等老师在长期从事热力学与统计物理学的教学和科研实践中所撰写的教学研究论文和部分科研论文, 同时吸收近年来国内外在该领域的部分研究成果, 由陈金灿和苏国珍执笔编写而成, 是对教科书中热力学与统计物理学理论的进一步拓展与应用.

全书共分 14 章. 第 1 章对热力学基本定律, 特别是热力学第二定律和第三定律中所涉及的一些基本物理概念和重要理论问题进行深入的探讨和剖析; 第 2 章讨论 $T=+0$ 、 $T=-0$ 和 $T=\pm\infty$ 三种极端状态下的热现象, 分析各种极端条件下热力学系统所具有的特殊性质; 第 3 章和第 4 章分别讨论理想气体和实际气体的性质; 第 5 章讨论热力学中的一些特性函数及其在分析热力学系统平衡态性质中的应用; 第 6 章对教科书上介绍的卡诺循环理论作进一步拓展, 讨论了非理想气体卡诺循环、强迫卡诺循环、有限热源卡诺循环等广义卡诺循环的循环特性; 第 7 章基于现代热力学理论的一个新分支——有限时间热力学理论, 简要介绍了几种不可逆热力学循环的性能特性; 第 8 章介绍一种能直观简要分析可逆和不可逆卡诺循环性能的 Bejan-Bucher 图, 简称为 BB 图; 第 9 章讨论理想玻色气体、费米气体、自旋 $1/2$ 系统和谐振子系统量子工质的热力学性质; 第 10 章在第 9 章的基础上进一步分析几种典型的量子热力学循环的性能; 第 11 章结合有关玻色-爱因斯坦凝聚(BEC)的最新研究成果, 在教科书内容的基础上对 BEC 的相关知识作进一步拓展; 第 12 章分析自然界中另一类量子气体——简并费米气体的性质, 探讨有限粒子数、外势、粒子间相互作用及相对论效应等因素对其低温特性的影响; 第 13 章对布朗运动理论作进一步深入探讨, 分析了两种典型的布朗马

达(布朗微热机)模型的运动机制;第 14 章对涨落的热力学理论作进一步阐述,介绍一种从涨落均强定理导出的一般涨落公式出发计算涨落的热力学方法. 上述内容作为教学参考资料已在本校使用多年,收到良好的效果,不仅提高了热力学与统计物理学课程的教学质量,而且在培养学生的科学素质和创新能力方面产生了积极的影响.

最后,感谢科学出版社对本书出版所给予的支持.

鉴于作者水平有限,书中错误和不足在所难免,敬请同行和读者批评指正.

陈金灿 苏国珍

2009 年 12 月于厦门大学

目 录

前言

第 1 章 热力学定律	1
1.1 对热力学第二定律两种经典表述的讨论	1
1.2 对热力学第三定律的讨论	6
1.3 由比热容随正绝对温度趋于零导出能斯特定理	10
1.4 热力学定律与数学不等式	11
参考文献	18
第 2 章 极端状态下系统的特性	20
2.1 $T=+0\text{K}$ 及 $T=-0\text{K}$ 状态的特性	20
2.2 $T=+0\text{K}$ 及 $T=-0\text{K}$ 状态的涨落特性	23
2.3 $T=\pm\infty$ 状态的特性	27
2.4 $T=\pm\infty$ 状态的涨落特性	30
2.5 $T=\pm\infty$ 时是否存在新的热力学定律	31
2.6 $(\partial U/\partial p)_T \rightarrow \infty$ 的状态	33
参考文献	37
第 3 章 理想气体	38
3.1 多方过程的基本特征	38
3.2 理想气体任一过程的热容及其应用	41
3.3 热力过程吸热与放热的简便判断方法	44
3.4 强迫绝热等熵过程	47
3.5 理想气体与热力学第三定律不相容	49
参考文献	51
第 4 章 实际气体	52
4.1 实际气体任意过程的热容	52
4.2 范德瓦耳斯气体的准静态绝热方程	56
4.3 在任意过程中实际气体的特性	57
4.4 关于焦耳实验和焦-汤实验结果的讨论	62
4.5 范德瓦耳斯气体与热力学第三定律不相容	64
参考文献	65
第 5 章 热力学特性函数	67
5.1 余函数的特性函数	67

5.2	由余函数的特性函数求范德瓦耳斯气体的性质	72
5.3	通用的热力学特征函数	74
	参考文献	78
第 6 章	广义卡诺循环	79
6.1	理想气体卡诺循环	79
6.2	非理想气体卡诺循环	81
6.3	强迫卡诺循环	83
6.4	类卡诺循环	86
6.5	类卡诺磁制冷循环	94
6.6	最大输出功时广义卡诺热机的效率	96
6.7	包含负绝对温度的热力学循环	103
	参考文献	110
第 7 章	不可逆热力学循环	113
7.1	有限时间热力学的特征	113
7.2	内可逆广义卡诺循环	119
7.3	内可逆循环理论在超导相变中的应用	124
7.4	太阳能驱动热机	127
7.5	半导体温差发电机	132
7.6	不可逆吸收式制冷机	137
7.7	不可逆化学机	146
	参考文献	152
第 8 章	热力学循环的 BB 图	158
8.1	卡诺循环的 BB 图	158
8.2	两类循环的 BB 图	160
8.3	三热源循环的 BB 图	162
8.4	逆向内可逆循环的 BB 图	165
8.5	不可逆卡诺循环的 BB 图	167
	参考文献	169
第 9 章	量子工质	171
9.1	理想玻色气体	171
9.2	理想费米气体	175
9.3	自旋-1/2 系统	178
9.4	谐振子系统	181
	参考文献	183
第 10 章	量子热力学循环	185
10.1	玻色埃里克森制冷循环	186

10.2	费米布雷顿制冷循环	192
10.3	自旋布雷顿制冷循环	197
10.4	谐振子系统制冷循环	204
	参考文献	214
第 11 章	玻色-爱因斯坦凝聚	217
11.1	自由理想玻色系统性质的统一描述	218
11.2	有限尺度玻色系统	221
11.3	外势约束下的玻色气体	226
11.4	非理想玻色气体	231
11.5	相对论玻色气体	237
	参考文献	244
第 12 章	简并费米气体	246
12.1	有限尺度费米系统	246
12.2	外势约束下的费米气体	251
12.3	相互作用费米气体	256
12.4	相对论费米气体	259
	参考文献	267
第 13 章	布朗马达	268
13.1	布朗运动	269
13.2	热驱动布朗马达	275
13.3	闪烁布朗马达	279
	参考文献	282
第 14 章	涨落的热力学理论	285
14.1	涨落的均强定理	285
14.2	涨落的热力学方法	288
14.3	熵表象中的涨落热力学方法	292
	参考文献	294

第 1 章 热力学定律

热力学是研究热现象的宏观理论. 人们通过对热现象的观测、实验、分析和总结, 得出热力学基本定律. 这些基本定律是大量经验的总结, 适用于一切宏观物体, 具有高度的可靠性和普遍性. 热力学理论是以热力学基本定律为基础, 应用数学方法, 通过逻辑演绎而建立起来的, 所得的结论也具有同样的可靠性和普遍性. 然而, 在热力学第二定律和第三定律的建立过程中, 提出了多种不同的表述. 这些表述是否等效, 一直是人们关心的热点问题, 从而引发了大量有意义的讨论和研究. 这些讨论有助于加深对热力学基本概念和基本理论的理解和掌握.

1.1 对热力学第二定律两种经典表述的讨论^①

本节指出热力学第二定律的克劳修斯表述和开尔文表述都不完备, 提出了两种改进的表述, 并证明它们是等效的、可以互推的.

1.1.1 热力学第二定律的两种经典表述法不完全等效

热力学第二定律的两种经典表述法是克劳修斯表述和开尔文表述, 分别表述如下^[1]:

克劳修斯表述——不可能把热从低温物体传到高温物体而不产生其他影响.

开尔文表述——不可能从单一热源取热使之完全变为有用的功而不产生其他影响.

值得注意, 这两种表述中有个重要的区别: 克劳修斯表述需要经验温标中高低温的概念, 而开尔文表述不需要这个概念. 这就意味着这两种表述是不等效的.

事实上, 这两种表述是不能互推的, 由开尔文表述只能断言, 一个循环工作的机器做出功时至少要有两个温度不同(即相互之间未达热平衡)的热源, 从其中的一个吸热(设热源为 A), 向另一个放热(设热源为 B), 我们不可能把热从 B(受热的那个)传到 A(供热的那个)而不产生其他影响. 但这两个热源中究竟哪一个温度较高则无法由开尔文表述推出. 这是必然的, 因为经验温标中温度的高低是由人们主观规定的, 而开尔文表述既然不需要高低温的概念, 自然不可能由它推出哪一个热源温度较高. 这样, 由开尔文表述就无法推出究竟是不可能把热从低温物体传到高温物体还是不可能把热从高温物体传到低温物体, 因而不可能推出克劳修斯表述, 而只有附加了热可自发地从高温物体传到低温物体这个条件, 才能从开尔文表述推出克劳修斯表述, 这就表明了由开尔

^① 严子浚, 厦门大学学报, 1980, 19(1): 111.

文表述实质上只能推出:当 A 和 B 两物体做热接触时,如果热可自发地从 A 物体传到 B 物体,那么就不可能把热从 B 物体传到 A 物体而不产生其他影响。

同样,由克劳修斯表述只能推出:对于可做功把热传给它的热源,不可能从它取热使之完全转变为功;对于可以从它取热使之完全转变为功的热源,不可能做功把热传给它。但自然界中究竟是否仅存在可把功完全转变成热的热源则无法由克劳修斯表述推出,因而不能由克劳修斯表述推出开尔文表述。

由此我们也清楚地看到了开尔文表述仅是对于可做功把热传给它的那种热源才能成立。

一般热力学书中证明这两种表述等效性时都是附加了条件的。这从文献[1]中的一段话可清楚地看到。文献[1]中写道:“应当指出,在两种特殊情况下,这两个表述不是等效的。一种特殊情况是准静态过程,虽然这两个表述对准静态过程都成立,但是并不等效。由于准静态过程是一种理想的、不能完全实现的过程,这两个表述的不等效不至于有实际影响。另一种特殊情况是核自旋系统处于负的绝对温度下,这时候克劳修斯表述仍然成立,但是必须把负的绝对温度作为比正的温度还高,这时候开尔文表述不成立……”既然出现克劳修斯表述成立而开尔文表述不成立的特殊情况,那就清楚地表明了两种表述的等效只是在一定的条件下成立,亦即证明两者等效时是附加了条件的。虽然不同书中证明时附加的条件形式有所不同,但都相当于从开尔文表述推出克劳修斯表述时附加了热可自发地从高温物体传到低温物体这个条件,而从克劳修斯表述推出开尔文表述时则相当于附加了功可完全变成热这个条件。既然这些条件是附加的,并且后一个附加条件不是普遍成立的,自然界中存在热可完全转变成功的热源,所以不能认为开尔文表述和克劳修斯表述是完全等效的。

1.1.2 热力学第二定律的两种经典表述法都不够完备

自从 1951 年发现核自旋系统可处于负绝对温度状态后,认识到热力学第二定律的开尔文表述在这情况不能成立,必须改述^[1]。Ramsey 曾把它改为^[2]:

“不可能造出一个这样的机器,在一个循环过程中,从一个正温热源取热使之完全转变为功,或者做功把热传给一个负温热源,而不产生其他影响。”

显然,Ramsey 这个改述在逻辑上是有问题的。既然它要作为热力学第二定律的表述,而绝对温度的概念又是建立在热力学第二定律基础之上的,那么,在表述中就不应该用到正负绝对温度的概念。因此,热力学第二定律的开尔文表述应另行改述。

另外,应用经验温标中的高低温概念来表述热力学第二定律也是有问题的,因为经验温标的规定要求测温质的性质随温度作单调的变化,而在热力学第二定律建立之前,我们根本无法保证在任何温度区域中都存在这种测温质。因此,在克劳修斯表述中的高低温概念将有可能失去意义,在热力学第二定律的表述中应避免使用这个概念。实际上这个概念在表述中是不必要的,所以热力学第二定律的克劳修斯表述也可以改进。

事实上,既然克劳修斯表述和开尔文表述不是完全等效的,而它们又是都被选作热力学第二定律的表述,那么,这就表明了热力学第二定律的基本内容只不过是这两种表述中等效的部分.如以图形 A 表示克劳修斯表述所包含的内容,以图形 B 表示开尔文表述所包含的内容,那么只是 A,B 两图形重叠的部分(如图 1.1.1 所示的阴影部分)代表了热力学第二定律的基本内容.图中的其余部分则表明了这两种表述都对热力学第二定律加上某些额外的限制.例如,开尔文表述实质上是加上了负绝对温度不可能存在的断言,而克劳修斯表述却是强加了经验温标的概念.这样,热力学第二定律所能发挥的作用必然受到限制,如由开尔文表述必然不可能从热力学理论预言负绝对温度的可能存在.

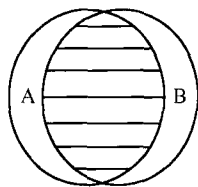


图 1.1.1 两种经典表述法所包含的内容的示意图

总之,热力学第二定律不论是开尔文表述还是克劳修斯表述都不够完备,可作适当改进,要做到不仅使两种表述等效,而且又能包括负绝对温度的特殊情况.只有这样才是抽出了热力学第二定律的基本内容;也只有这样才能正确回答一些国际杂志上讨论有关热力学基本定律的一些问题.

1.1.3 两种改述

根据以上的讨论,热力学第二定律的克劳修斯表述可改述为:

当 A 和 B 两物体做热接触时,如果热可自发地从 A 物体传到 B 物体,那么便不可能把热从 B 物体传到 A 物体而不产生其他影响.

在这个改述中,主要去掉了热力学第二定律表述中所不需要的高低温的概念,明确指出了自发导热过程的不可逆性,所以表述了热力学第二定律的基本内容.

热力学第二定律的开尔文表述可改述为:

一个热源,在不产生其他影响的条件下,如果可从它取热使之完全转变为功,就不可能做功把热传给它;如果可做功把热传给它,就不可能从它取热使之完全转变为功.

这个改述明确指出了热功转化的不可逆性,它又可简单说成:

一个热源,不可能既可从它取热使之完全转变为功,又可做功把热传给它,而不产生其他影响.

由这个改述清楚地看到,并非不可能从单一热源取热使之完全转变为功,而对于可做功把热传给它的那种热源,才是不可能从单一热源取热使之完全转变为功.

值得指出,这个改述并不意味着负绝对温度肯定存在,只不过它考虑了负绝对温度的可能存在,当负绝对温度不存在时它也仍然正确.事实上负绝对温度是否存在不是热力学第二定律本身所能回答的.

热力学第二定律的两种经典表述作了如上改述后就可以互推了.首先,由改述的开尔文表述可推出:

(1) 在热功转换中有两类不同性质的热源:一类(用 M 表示)是可把热完全转变为

功,另一类(用 P 表示)是可把功完全转变为热. 我们不可能把热从 P 传到 M 而不产生其他影响. 又由于 P 和 M 是两种不同的热源,它们之间必定未达热平衡,所以当它们做热接触时,热必然自发地从 M 传到 P .

(2) 对于 P 类热源,一个机器在循环过程中做出功时至少要有两个热源(设为 P_A 和 P_B),当这两个热源做热接触时如果热可自发地从 P_A 传到 P_B ,那么机器在循环过程中做出功时必定是从 P_A 吸热而放热给 P_B ,因而不可能把热从 P_B 传到 P_A 而不产生其他影响.

(3) 对于 M 类热源,一个机器在循环过程中消耗功时至少要有两个热源(设为 M_A 和 M_B),当这两个热源做热接触时如果热可自发地从 M_A 传到 M_B ,那么机器在循环过程中消耗功时必定是从 M_A 吸热而放热给 M_B ,因而不可能把热从 M_B 传到 M_A 而不产生其他影响.

总之,任意两个热源 A 和 B ,当它们做热接触时如果热可自发地从 A 传到 B ,则由改述的开尔文表述推出,不可能把热从 B 传到 A 而不产生其他影响. 这样就从改述的开尔文表述推出了改述的克劳修斯表述.

其次,由改述的克劳修斯表述可推出:

(1) 既然自发导热过程是不可逆的,故可根据自发导热的方向给温度高低一个客观的定义. 为了与习惯上高低温的概念吻合,规定自发导热时供热的那个热源温度较高,受热的那个较低. 绝对温标中的高低温实际上就是按此规定的.

(2) 一个温度为 T_A 的热源 A ,如果可从它取热使之完全变为功,那么,所有温度比 T_A 高的任一热源,都是可从它取热使之完全变为功,而不可能做功把热传给它.

(3) 一个温度为 T_B 的热源 B ,如果可做功把热传给它,那么,所有温度比 T_B 低的任一热源,都是可做功把热传给它,而不可能从它取热使之完全变为功.

由此推知, T_B 不可能比 T_A 高. 实际热源都是有限的,有限热源单纯供热时温度要下降的,因而可进一步推出,实际上 T_B 也不可能等于 T_A .

总之,一个热源,如果可从它取热使之完全转变为功,则必然是不可能做功把热传给它,如果可做功把热传给它,则必然是不可能从它取热使之完全转变为功,这样就从改述的克劳修斯表述推出了改述的开尔文表述.

两种改述等效性的另一种证明方法^①:

若用 T_i 表示某一热源,则可将改述的开尔文表述简便地表示为

$$\text{如果 } T_i \in T_P, \text{ 则 } T_i \notin T_M \quad (1.1.1)$$

其中符号 $\in$ 表示属于,而 $\notin$ 表示不属于. 采用这种符号表示时,原来的开尔文表述只是

$$T_i \notin T_M \quad (1.1.2)$$

显然式(1.1.2)与式(1.1.1)是不同的,其中 T_P 和 T_M 分别表示 P 和 M 类热源的温

若用符号“ $>$ ”表示自发热传递方向,而用符号“ $\supset$ ”表示热不能自发地沿此方向传

^① 严子浚. 大学物理,1994,13(2):19.

递,则可将改述的克劳修斯表述表示成与式(1.1.1)对称的形式:

$$\text{如果 } T_i > T_j, \quad \text{则 } T_j \geq T_i \quad (1.1.3)$$

采用简单的数学式来表示,使得改述的开尔文表述和改述的克劳修斯表述具有较漂亮的对称形式.这有助于人们看清热力学第二定律两种表述的核心内容及其内在联系.

下面用反证法证明式(1.1.1)与式(1.1.3)是等效的.

先设违背式(1.1.1),则有 $T_i \in T_P$, 同时 $T_i \in T_M$. 如果 $T_i > T_j$, 那么根据 $T_i \in T_P$, 可利用一个运转于 T_i 与 T_j 之间的可逆循环(实际上这个循环是正温热泵^[3]), 使它完成一循环后外界对它做了功 W , 同时有热量 Q_j 从 T_j 传到 T_i , 而由热力学第一定律, T_i 获得的能量 $Q_i = Q_j + W$. 再根据 $T_i \in T_M$ 和热力学第一定律, 我们可从 T_i 取出量值为 W 的那部分热量来产生功, 使得外界所消耗的功得到补偿, 而整个过程的净效果为热量从 T_j 传到 T_i 而不产生其他影响, 即有 $T_j > T_i$. 这违背了式(1.1.3). 如果 $T_j > T_i$, 那么根据 $T_i \in T_M$, 可利用一个运转于 T_i 与 T_j 之间的可逆循环(实际上这个循环是负温热泵^[3]), 使它完成一循环后对外界做出功 W , 同时有热量 Q_j 从 T_i 传到 T_j , 而由热力学第一定律, 从 T_i 取出的热量 $Q_i = Q_j + W$. 再根据 $T_i \in T_P$ 和热力学第一定律, 我们可将外界所获得的功 W 变为同量的热量传给 T_i , 使得整个过程的净效果为热量 Q_j 从 T_i 传到 T_j 而不产生其他影响, 即有 $T_i > T_j$. 这也违背了式(1.1.3).

现设违背式(1.1.3), 则有 $T_i > T_j$, 同时 $T_j > T_i$. 如果 $T_i \in T_P$, 那么根据 $T_i > T_j$, 可利用一个运转于 T_i 与 T_j 之间的可逆循环(实际上这个循环是正温热机^[3]), 由它完成一循环后对外界做出功 W , 同时有热量 Q_j 从 T_i 传到 T_j . 而由热力学第一定律, 从 T_i 取出的热量 $Q_i = Q_j + W$. 再根据 $T_j > T_i$ 和热力学第一定律, 我们可将 T_j 所获得的热量 Q_j 从 T_j 传到 T_i , 使得整个过程的净效果为从 T_i 取出热量对外界做了功而不产生其他影响, 即有 $T_i \in T_M$. 这违背了式(1.1.1). 如果 $T_i \in T_M$, 那么根据 $T_j > T_i$, 可利用一个运转于 T_i 与 T_j 之间的可逆循环(实际上这个循环是负温功机, 即把功转换为热的机器^[3]), 使它完成一循环后外界对它做了功 W , 同时有热量 Q_j 从 T_j 传到 T_i . 而由热力学第一定律, T_i 获得的热量 $Q_i = Q_j + W$. 再根据 $T_i > T_j$ 和热力学第一定律, 我们可让量值为 Q_j 的热量从 T_i 传到 T_j , 使 T_j 所失去的热量得到补偿, 而整个过程的净效果为外界做功把热传给 T_i 而不产生其他影响, 即有 $T_i \in T_P$, 这也违背了式(1.1.1).

这样就证明了式(1.1.1)与式(1.1.3)的等效性. 这种证明方法类似于通常热力学教科书中证明克劳修斯表述与开尔文表述等效性时所采用的方法, 只不过这里所利用的可逆循环并不限于正温热源循环.

此外, 热力学第二定律作了如上改述后, 我们仍可按通常的方法引进熵函数和绝对温度的概念, 并能得到熵增加原理. 这是不难看到的, 实际上我们对克劳修斯表述所作的改述, 只不过抛弃了经验温标中高低温的概念, 而用更本质的内容——标志绝对温度高低的自发导热的方向来代替, 这显然不影响熵函数和绝对温度概念的引入. 因此, 我们不需要再作详细的推导.

但由于我们对开尔文表述作了改述, 所以我们不但能同样引进熵函数和绝对温

度的概念,而且还能引进负绝对温度的概念,从而可对负绝对温度的可能存在和性质作某些探讨和预言.例如,它能指出,按通常方法所规定的绝对温度 T ,负绝对温度是比正的更高而不是更低.再者,它能把自然界中所有的热源按温度的高低排好队,从而可对高低温的极限作出某些结论:当以绝对温标 T 来标志温度时,可推知高温极限是 $T=-0\text{K}$,而低温极限是 $T=+0\text{K}$.总之,热力学第二定律作了如上改述后,能对许多与热力学第二定律有关的问题弄得比较清楚.

1.2 对热力学第三定律的讨论^①

本节指出由热力学第二定律可导出可逆过程无法使温度降到绝对零度,但对于不可逆过程则无法导出,因而绝对零度不能达到是一条独立的定律.此外,能斯特定理也是一条独立的定律,它与绝对零度不能达到不可互推.但能斯特定理与比热容随正绝对温度趋于零则可互推.

1.2.1 热力学第三定律的不同表述

绝对零度不能达到原理常被作为热力学第三定律的标准表述,而能斯特定理则被认为可从它导出,比热容随正绝对温度趋于零则是能斯特定理存在的前提.然而自从热力学第三定律创立以来,一直有人认为绝对零度不能达到可由热力学第二定律导出,甚至建立热力学第三定律的 Nernst 本人,也利用可逆卡诺循环和热力学第二定律的开尔文表述,推出绝对零度不能达到^[4].虽然 Nernst 的推论似被否认,但问题并未最终解决. Danielian^[5]根据热力学第二定律,建立了一种“绝对间隔温标”,指出 $T=0\text{K}$ 不可达到是不言而喻的,所以不能作为一条定律,而能斯特定理方可称为热力学第三定律.

土卢波夫也指出,只要有 $T \rightarrow 0\text{K}$ 时熵不趋于无穷大这个条件,热力学第三定律便可从第一定律和第二定律导出.

这样,热力学第三定律的内容和表述,就有进一步讨论的必要,特别是绝对零度不能达到能否作为一条热力学基本定律,更值得研究.

1.2.2 绝对温度 T 的高低温极限

绝对温度 T 建立在热力学第二定律基础之上,热力学第二定律能够对 T 的高低温极限作出结论.根据热力学第二定律,当 A 和 B 两物体做热接触时,如果热可自发地从 A 物体传到 B 物体,那么便不可能把热从 B 物体传到 A 物体而不产生其他影响.习惯上称 A 物体的温度比 B 物体的高.另根据热力学第二定律,热源在不产生其他影响的条件下,如果可从它取热使之完全转变为功,就不可能做功把热传给它;如果可做功

^① 严子浚.厦门大学学报,1980,20(2):175.

把热传给它,就不可能从它取热使之完全转变为功.具有前一性质的热源称为负绝对温度热源,而具有后一性质者称为正绝对温度热源.由此推得,不可能把热从正温热源传到负温热源而不产生其他影响,否则就可以造成第二类永动机.故遵照热力学第二定律,负绝对温度比正的要高,所有比某一个正绝对温度更低的温度都还是正的,而所有比某一个负绝对温度更高的温度都还是负的.因此以绝对温标 T 来标志温度时,高温极限是 $T = -0\text{K}$,而低温极限是 $T = +0\text{K}$ ^[6].至于系统可否到达这种极限温度则待进一步讨论.

1.2.3 能斯特定理及比热容随正绝对温度趋于零

能斯特定理可表述为^[7]:

凝聚系的熵在可逆等温过程中的改变随绝对温度趋于零,即

$$\lim_{T \rightarrow +0} (\Delta S)_T = 0 \quad (1.2.1)$$

其中 $(\Delta S)_T$ 表示一个可逆等温过程中熵的改变.

比热容随正绝对温度趋于零可表示为

$$\lim_{T \rightarrow +0} c_y = 0 \quad (1.2.2)$$

其中 c_y 表示所有的“广义坐标” $y_1, y_2, \dots$ 不变时的比热容.

根据热力学第二定律,可证明能斯特定理与比热容随正绝对温度趋于零可以互推,证明如下:

(1) 由式(1.2.1)推出式(1.2.2),可参见许多热力学书中的推导^[8].

(2) 由式(1.2.2)推出式(1.2.1).

根据式(1.2.2), S 可表示为

$$S = S(T, y) = S(0, y) + \int_0^T \frac{c_y}{T} dT \quad (1.2.3)$$

其中 y 表示所有的“广义坐标”, 0 均为 $+0$,为了简便省略了正号,以下有关的式子也如此.今作一可逆绝热过程, y 由 y_1 到 y_2 , T 则由 T_1 变为 T_2 ,而 S 不变.由式(1.2.3)得

$$S(0, y_1) + \int_0^{T_1} \frac{c_y}{T} dT = S(0, y_2) + \int_0^{T_2} \frac{c_y}{T} dT \quad (1.2.4)$$

$$\int_0^{T_1} \frac{c_y}{T} dT - \int_0^{T_2} \frac{c_y}{T} dT = S(0, y_2) - S(0, y_1) \quad (1.2.5)$$

设

$$S(0, y_2) > S(0, y_1)$$

则式(1.2.5)右边为正数.因 $\int_0^{T_1} \frac{c_y}{T} dT$ 之值随 T_1 而变,故可选择适当小的正 T_1 ,使

$$\int_0^{T_1} \frac{c_y}{T} dT < S(0, y_2) - S(0, y_1)$$

即有

$$\int_0^{T_2} \frac{c_y}{T} dT < 0 \quad (1.2.6)$$

根据低温极限是 $T=+0K$, 以及可出现负绝对温度的系统有^[9]

$$\lim_{T \rightarrow \pm\infty} (\Delta S)_T = 0 \quad (1.2.7)$$

易知可逆绝热过程无法使 T 变号. 又由于 $T>0K$ 时 $c_y>0$, 因此式(1.2.6)不可能满足, 所以

$$S(0, y_2) \leq S(0, y_1) \quad (1.2.8)$$

同样, 若 $S(0, y_1) < S(0, y_2)$, 可取适当小的正温度 T_2 , 作上述绝热过程的逆过程, 将得

$$\int_0^{T_1} \frac{c_y}{T} dT < 0 \quad (1.2.9)$$

那么, 根据同样理由, 需有

$$S(0, y_1) \leq S(0, y_2) \quad (1.2.10)$$

结合式(1.2.8)和式(1.2.10)得

$$S(0, y_1) = S(0, y_2) \quad (1.2.11)$$

亦即

$$\lim_{T \rightarrow +0} (\Delta S)_T = 0$$

以上证明了式(1.2.1)和式(1.2.2)是可以互推的. 但值得指出, 推导过程中没有用到绝对零度不能达到原理.

1.2.4 绝对零度($T=+0K$)不能达到原理

热力学第二定律给出了低温极限是 $T=+0K$, 现讨论能否到达这个温度极限.

由于 $T=+0K$ 是低温极限, 即没有比其更低的温度, 因此要使物体温度降至 $T=+0K$, 最有效的降温过程只能是绝热过程, 故只需讨论绝热过程能否到达 $T=+0K$.

当比热容不随正绝对温度趋于零时, 由热力学第二定律可推得 $T=+0K$ 不能达到^[1]. 而当比热容随正绝对温度趋于零时, 由上述 1.2.3 节可知存在能斯特定理, $T \rightarrow +0K$ 时 S 趋于确定值(可取为零), 表明 $T=+0K$ 的极限状态存在. 再由 $T>0K$ 时, $c_y>0$, 可得 $T=+0K$ 状态的熵比任何 $T>0K$ 状态的都小. 于是由热力学第二定律, 可推得这状态不能由 $T>0K$ 的状态出发经可逆绝热过程达到, 所以也就不可能由可逆过程达到. 但能否由 $T<0K$ 的状态(负温状态)出发经不可逆过程达到, 则不能由热力学第二定律推出, 因为热力学第二定律不能确定负温状态的熵是否一定比 $T \rightarrow +0K$ 时的大. 如果某些负温状态的熵可比 $T \rightarrow +0K$ 时的小, 那么就有可能从这些负温状态出发经不可逆过程到达 $T=+0K$. Danielian 的结论^[5]对不可逆过程也同样不适用, 如据其结论, $T=\infty$ 也是不可能达到的, 但对于可出现负温度的系统, $T=\infty$ 状态可由不可逆过程达到. 土卢波夫的讨论也未考虑负温状态, 因而结论也不完全正确.

总之, 热力学第二定律仅给出了低温极限是 $T=+0K$, 而不能推出这个极限温度是否可能达到, 甚至也不能肯定它是否代表一种物理状态. 能斯特定理肯定了它确是代

表一种物理状态,但仍不能推出它是否有可能达到.因此,要确定它能否达到,尚需依据新的事实.

负温状态性质的研究结果表明,热力学系统在负温状态时的熵并不比 $T \rightarrow +0\text{K}$ 时的小.因而根据热力学第二定律,也不可能由负温状态出发到达 $T = +0\text{K}$.这样就存在独立的绝对零度不能达到原理.

由此可见,能斯特定理与绝对零度不能达到原理不可互推,前者只涉及 $T \rightarrow +0\text{K}$ 时系统的性质,而后者还与 $T \neq +0\text{K}$ 状态的性质有关,特别还要涉及负温状态的性质.在现有热力学书中,从绝对零度不能达到原理推出能斯特定理时都加上比热容随 T 趋于零的条件,而有了这个条件自然推出能斯特定理.

1.2.5 $T \rightarrow -0\text{K}$ 时的规律

对于可出现负温度的系统,在 $T \rightarrow -0\text{K}$ 处与 $T \rightarrow +0\text{K}$ 处的性质相类似,存在

$$\lim_{T \rightarrow -0} c_y = 0 \quad (1.2.12)$$

$$\lim_{T \rightarrow -0} (\Delta S)_T = 0 \quad (1.2.13)$$

$$\lim_{T \rightarrow -0} S = \lim_{T \rightarrow +0} S = 0 \quad (1.2.14)$$

由此,可推知 $T \neq 0\text{K}$ 时的熵都比 $T = 0\text{K}$ 时的大.于是由热力学第二定律即得 $T = -0\text{K}$ 也是不可能达到的.

负温度发现后,Ramsey 把绝对零度不能达到原理推广到包括 $T = -0\text{K}$ 也不可能达到^[2],总述为:

无论是 $T = +0\text{K}$,还是 $T = -0\text{K}$,都是不能达到的.

但应注意, $T = +0\text{K}$ 不能达到和 $T = -0\text{K}$ 不能达到是相互独立的.在研究 $T = +0\text{K}$ 能否达到时必须研究负温状态的性质,特别要研究负温度状态的熵有否可能比 $T \rightarrow +0\text{K}$ 时的小;而研究 $T = -0\text{K}$ 能否达到时,则须研究正温状态的性质,特别要研究正温状态的熵有否可能比 $T \rightarrow -0\text{K}$ 时的小.只有作此全面考虑,才能对绝对零度不能达到的问题得出正确的结论.

1.2.6 热力学第三定律的主要内容

热力学第三定律的主要内容是能斯特定理、比热容随绝对温度趋于零及绝对零度不能达到原理,其中能斯特定理与比热容随正绝对温度趋于零是可互推的,但绝对零度不能达到原理与它们是相互独立的.主要因为 $T = +0\text{K}$ 能否达到除了与正温状态的特性有关外,还依赖于负温状态的特性.只是对于不可出现负绝对温度的系统,由能斯特定理或 $\lim_{T \rightarrow +0} S = 0$ 可推出 $T = +0\text{K}$ 不能达到.而对于可出现负绝对温度的系统,则须由式(1.2.14)才能推出 $T = +0\text{K}$ 及 $T = -0\text{K}$ 均不能达到.可见,考虑绝对零度能否达到时必须考虑负温状态,因而包括负绝对温度的热力学理论将更臻完善.