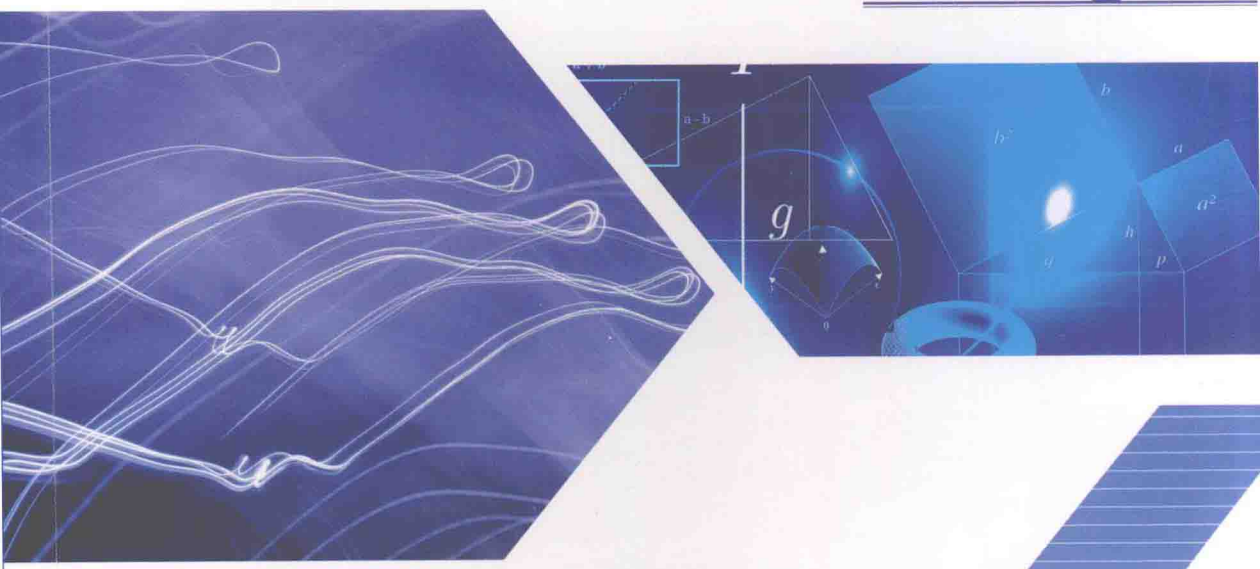
热力学统计物理
若干热点问题思索与探究

马 晴 著



电子科技大学出版社
University of Electronic Science and Technology of China Press

需要全本请访问 www.ertongbook.com

热力学统计物理若干热点问题思索与探究

□马 晴 著



电子科技大学出版社
University of Electronic Science and Technology of China Press
·成都·

图书在版编目(CIP)数据

热力学统计物理若干热点问题思索与探究 / 马晴著
. -- 成都 : 电子科技大学出版社, 2019.5
ISBN 978-7-5647-6973-4

Ⅰ. ①热… Ⅱ. ①马… Ⅲ. ①热力学②统计物理学
Ⅳ. ①O414

中国版本图书馆CIP数据核字(2019)第089148号

热力学统计物理若干热点问题思索与探究

马　晴　著

策划编辑　杜　倩　李述娜

责任编辑　兰　凯

出版发行　电子科技大学出版社

成都市一环路东一段159号电子信息产业大厦九楼　邮编　610051

主　　页　www.uestcp.com.cn

服务电话　028-83203399

邮购电话　028-83201495

印　　刷　定州启航印刷有限公司

成品尺寸　170mm × 240mm

印　　张　12

字　　数　235千字

版　　次　2019年5月第一版

印　　次　2019年5月第一次印刷

书　　号　ISBN 978-7-5647-6973-4

定　　价　55.00元

版权所有，侵权必究

前言 PREFACE

热力学统计物理是研究物质热现象和热运动规律的一门物理科学。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，在各种已出版书籍中已多有叙述，但是，并没有一本书籍对热力学统计物理的一些重要应用和热点问题做一次全面的探讨，没有对有关的最新研究成果做充分的展示。本书根据作者多年从事的热力学统计物理的教学及科研成果，并吸纳国内外相关领域内的部分资料所结合而成，以期对推动热力学统计物理的科学研究发展尽微薄之力。

本书共分九章，在第一章中对热力学统计物理的发展以及在发展过程中出现的热点问题进行了概述；第二章论述了熵的微观解释，对“熵极大值原理”与“最小熵增率原理”的辩证统一以及“耗散结构”和“时间之矢”进行了辩证解析；第三章和第四章分别讨论了理想气体和实际气体的性质；第五章讨论了理想玻色气体、费米气体、自旋 -1/2 系统和谐振子系统等量子工质的热力学性质；第六章对基本量子热力学过程、二能级循环系统及其性能及优化展开了研究分析；第七章结合有关玻色 - 爱因斯坦凝聚（BEC）的最新研究成果，对 BEC 的相关研究做了进一步拓展；第八章分析了自然界中另一类引人关注的量子气体——简并费米气体的性质，探讨了有限粒子数、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；第九章对涨落的热力学理论做了进一步阐述，介绍了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。

让我们仰望科学的天空，处处闪烁着智慧的光芒——将那些物理学大师的名字铭记在心：牛顿、麦克斯韦、玻耳兹曼、拉普拉斯、爱因斯坦、玻尔、费曼、温伯格、杨振宁……恩格斯曾说道："理论思维仅仅是一种天赋能力。这种能力必须加以发展和锻炼，而为了进行这种锻炼，除了学习以往的哲学，直到现在还没有别的手段。……一个民族想要站在科学的最高峰，就一刻也不能没有理论思维。"因此，学习自然科学，不仅仅需要方法论，还需要有一点世界观；不仅仅需要数学，还需要一点哲学。正如王安石在《读史》中所留诗句："糟粕所传非粹美，丹青难写是精神！"

本书具有观点明确、方法新颖、内容丰富的特点，在内容上既有理论上的意义，又有方法上的创新，并且在现实生活中具有应用价值。虽然作者竭尽努力编撰此书，但难免有论述不当之处，恳请广大读者批评指正。

编　者

2018年1月

需要全本请访问 www.ertongbook.com

目录 CONTENT

第一章 绪　论 / 001

第一节 关于热力学统计物理及其热点问题的概述 / 001
第二节 对热力学第一定律的微观阐释 / 002
第三节 对热力学第二定律两种经典表述的辨析 / 004
第四节 对热力学第三定律的探讨 / 010
第五节 统计物理的基本原理 / 014

第二章 关于熵的思索 / 017

第一节 熵的溯源 / 017
第二节 熵的微观解释：玻耳兹曼方程 / 021
第三节 克劳修斯熵与玻耳兹曼熵的关系 / 025
第四节 玻耳兹曼熵与统计规律的建构探究 / 030
第五节 时间之矢 / 033

第三章 理想气体 / 039

第一节 多方过程的基本特征 / 039
第二节 理想气体任一过程的热容及其应用研究 / 043
第三节 热力过程吸热与放热辨析 / 046
第四节 强迫绝热等熵过程 / 049
第五节 关于理想气体与热力学第三定律不相容问题的研究 / 053

第四章 实际气体 / 056

第一节 实际气体任意过程的热容 / 056
第二节 范德瓦耳斯气体的准静态绝热方程 / 061
第三节 在任意过程中实际气体的特性 / 063

第四节　关于焦耳实验和焦－汤实验结果的讨论　/　068
第五节　关于范德瓦耳斯气体与热力学第三定律不相容问题的研究　/　071

第五章　量子工质　/　075

第一节　理想玻色气体　/　076
第二节　理想费米气体　/　081
第三节　自旋 -1/2 系统　/　085
第四节　谐振子系统　/　088

第六章　量子热力学循环特性　/　093

第一节　量子热力学概述　/　093
第二节　基本量子热力学过程　/　095
第三节　基于二能级系统的量子循环　/　098
第四节　二能级循环系统的性能及优化　/　101

第七章　玻色－爱因斯坦凝聚　/　109

第一节　自由理想玻色系统性质的统一描述　/　110
第二节　有限尺度玻色系统　/　114
第三节　外势约束下的玻色气体　/　120
第四节　非理想玻色气体　/　128
第五节　相对论玻色气体　/　134

第八章　简并费米气体　/　145

第一节　有限尺度费米系统　/　145
第二节　外势约束下的费米气体　/　152
第三节　相互作用的费米气体　/　158
第四节　相对论费米气体　/　162

第九章　涨落的热力学理论探究　/　173

第一节　涨落的均强定理解析　/　173
第二节　涨落的热力学方法研究　/　177
第三节　熵表象中的涨落热力学方法研究　/　182

第一章 绪 论

第一节 关于热力学统计物理及其热点问题的概述

人类对热现象的观察，像对机械运动的观察一样古老，凭借眼睛就可以观察到物体的位置移动，同样，凭借手掌就可以感觉到冷暖变化。但对于热现象的测量却远远落在机械运动的测量之后，直到牛顿在1687年完成经典力学之后27年的1714年，华伦海特改良了水银温度计，才使热现象的研究走上了试验科学的道路，由此开始，经过了近200年的时间，最终形成了对热现象的基本认识。在此历程中最值得一提的是蒸汽机的发明及之后的改良应用，作为第一次工业革命的标志，极大地推动了关于热现象与机械运动关系的研究。热力学以三个定律为主要内容，深刻地揭示了热现象中能量传递和状态变化的关系，成功地建立了数量级达到10^{23}原子分子的微观运动与宏观热力学性质的联系。

对宏观性质的处理，即根据大量的微观原子或分子的数据统计平均值，由此构成了经典统计热力学的主体。虽然统计热力学提供了系统的宏观和微观性质之间的分析关系，但实际上要从这样一种关系来研究宏观性质还是很艰难的任务。这是因为人们尚缺少对微观实体的能量性质的精确了解，以及计算本身的困难。但是，近些年来在上述两方面都取得了长足进步，出现了分子动力学或分子动力模拟的研究科学。这些模拟研究结合了统计力学和经典力学，并且通过进一步研究微观相互作用，以及比较预测和实际测定的宏观性质，从而在分子尺度上更精细地认识能量性质，这就可以预测热力学和其他宏观性质。此外，由于计算上误差的减少，采用纯量子化学方法所进行的热力学性质的计算也取得了极大的进展。

由于热力学理论仅说明大量粒子在宏观上体现出的总体性质，未能考虑到物质的微观结构，所以经典热力学理论无法描述微观物质的热力学特性。量子力学是反映物质内部微观粒子运动规律的科学理论。量子力学理论的建立，使人们认

识到热力学系统本质上依据的是比牛顿力学更加基本的量子力学，因此对量子系统热力学的研究，包括如何从量子力学的角度去描述和理解热力学基础理论、如何用量子力学的语言对热力学第一定律进行描述和热力学第二定律在量子系统中是否成立等，成了搭建微观世界与宏观世界的桥梁，引起了大家的高度重视。

在研究热力学统计物理理论的物理学家中，不乏璀璨夺目的物理学大师和科学巨匠，如牛顿、玻耳兹曼、爱因斯坦、玻尔、费曼、韦曼等，因为这些伟大科学家的影响力和热力学统计物理对人类社会的巨大推动作用以及理论本身具有的哲学魅力，出现了一些引人关注的热点论题。这些焦点包括熵、理想与实际气体、量子工质与量子热力学循环、玻色－爱因斯坦凝聚、简并费米气体、涨落的热力学理论等。但作为严谨的研究人员，应本着批判性科学思维对这些热点问题进行解读、分析、评价和推理。澄清观点，祛除表述的模糊性，在语境中找出潜在的理由，在论断中发现隐含的观点，再做出科学的评价与推理。

第二节　对热力学第一定律的微观阐释

对于发生在无限小的两个状态间的微元过程、系统内能的改变量、外界对系统做的功和系统从外界吸收的热量之间的关系可由热力学第一定律给出：$\mathrm{d}U=\mathrm{d}W+\mathrm{d}Q$。从宏观上看，功和热量都是过程量，且都是内能改变的量度，它们之间的关系是能量守恒在热力学过程中的体现。

以近独立粒子系统为例，宏观系统的内能是热力学系统中粒子无规则运动的总能量的统计平均值，设粒子的各能级为 $\varepsilon_1,\varepsilon_2,\cdots,\varepsilon_l,\cdots$，每个能级上的粒子数为 $a_1,a_2,\cdots,a_l,\cdots$，所以内能可表示为 $U=\sum_l a_l\varepsilon_l$，把内能的表达式两边同时进行微分，于是内能的改变量可写成为 $\mathrm{d}U=\sum_l a_l\mathrm{d}\varepsilon_l+\sum_l \varepsilon_l\mathrm{d}a_l$。由此可以看出，内能的改变可以分成两项，分别为 $\sum_l a_l\mathrm{d}\varepsilon_l$ 和 $\sum_l \varepsilon_l\mathrm{d}a_l$，把该式与热力学第一定律 $\mathrm{d}U=\mathrm{d}W+\mathrm{d}Q$，进行比较假设可得：$\mathrm{d}W=\sum_l a_l\mathrm{d}\varepsilon_l$，$\mathrm{d}Q=\sum_l \varepsilon_l\mathrm{d}a_l$。下面分别来分析功和热量的微观意义。

外界对系统所做的功 $\mathrm{d}W=\sum_l a_l\mathrm{d}\varepsilon_l$，可以看成是在保持系统粒子分布不变的情况下，通过改变粒子的能级而使系统的内能发生改变，宏观上表现为做功过程。如果过程是准静态的，$\mathrm{d}W$ 可以表示为 $Y\mathrm{d}y$ 的形式，其中 $\mathrm{d}y$ 是外参量的改变量，Y

是与外参量 y 相应的外界对系统的广义力。在普遍的情况下，粒子的能量是外参量的函数，由于外参量的改变，外界对处于能级为 ε_l 的一个粒子的力为 $\frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y}$，即外界对系统的广义力为 $Y=\sum_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y} a_l$，于是在无穷小的准静态过程中，当外参量有 $\mathrm{d}y$ 的改变时，外界对系统所做的功为 $\mathrm{d}\varepsilon_l=\sum_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y}\mathrm{d}y$，于是 $\mathrm{d}W=\mathrm{d}y\sum_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y} a_l=\sum_l a_l \mathrm{d}\varepsilon_l$，与前面假设一致。

系统从外界所吸收的热量为 $\mathrm{d}Q=\sum_l \varepsilon_l \mathrm{d}a_l$。可以把它看成是在保持粒子能级不变的情况下，改变系统粒子的统计分布，从而可以引起内能的改变量，在宏观上表现为热传递。如果准静态过程是绝热的，即 $\mathrm{d}Q=0$，则 $\mathrm{d}a_l=0$，也就是系统的统计分布不变的过程。热量是热现象过程所特有的宏观量，不像上面讨论的广义力，可以找到一个相应的微观量与之对应。

下面以理想气体为例进一步验证说明，为讨论方便起见，以一定的单原子分子理想气体为研究对象，总分子数为 N，假设没有外场的作用，分子的运动就看成是粒子在容器内做自由运动。

根据统计物理学知识引入粒子配分函数 Z_1：$Z_1=\sum_l \omega_l \mathrm{e}^{-\beta}\varepsilon_l$，其中 ω_l 为能级 ε_l 的简并度。广义作用力 $Y=\sum_l \frac{\partial_{\varepsilon_l}}{\partial_y} a_l=\sum_l \frac{\partial_{\varepsilon_l}}{\partial_y}\omega_l \mathrm{e}^{-\beta\varepsilon_l}=-\frac{N}{\beta}\frac{\partial \ln Z_1}{\partial y}$，由经典统计理论计算 Z_1，有

$$Z_1=\int \mathrm{e}^{-\beta\varepsilon_l}\mathrm{d}\omega=\frac{1}{h^3}\int\cdots\int \mathrm{e}^{-\frac{\beta}{2m}\left(P_x^2+P_y^2+P_z^2\right)}$$

$$\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\mathrm{d}p_z=V\left|\frac{2\pi m}{h^2\beta}\right|^{3/2}$$

其广义力的功就只有体积功，于是由 $y=V$ 和理想气体的物态方程 $pV=NkT$，得

$$Y=\sum_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y} a_l=-\frac{N}{\beta}\frac{\partial \ln Z}{\partial y}=-p$$

即 $\mathrm{d}W=\sum_l a_l \mathrm{d}\varepsilon_l=\sum_l Y\mathrm{d}y=-p\mathrm{d}V$，与热力学结论一致。

再看系统从外界吸收的热量，由统计物理知识可知：

$$\mathrm{d}U=\mathrm{d}\left|\sum_l a_l\varepsilon_l\right|=\sum_l \varepsilon_l\omega_l \mathrm{e}^{-a-\beta\varepsilon_l}=-N\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}$$

于是 $\mathrm{d}Q=\mathrm{d}U-\mathrm{d}W=\sum_l \varepsilon_l \mathrm{d}a_l+\sum_l a_l\mathrm{d}\varepsilon_l-\sum_l a_l\mathrm{d}\varepsilon_l=\sum_l \varepsilon_l \mathrm{d}a_l s$。

由统计表达式，得

$$\begin{aligned} \mathrm{d}Q &= \mathrm{d}U - \mathrm{d}W = \mathrm{d}U - \sum_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y} a_l \\ &= -N\mathrm{d}\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} + \frac{N}{\beta}\sum_l \frac{\partial \ln Z}{\partial y}\mathrm{d}y \\ &= \frac{N}{\beta}\mathrm{d}\left|\ln z - \beta\frac{\partial \ln z}{\partial \beta}\right| = T\mathrm{d}S \end{aligned}$$

即 $\mathrm{d}S = \mathrm{d}Q/T$ 或 $\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V$，与热力学基本方程是一致的。

通过以上的分析可以看出：功和热量都可改变系统的内能，但改变的方式是不一样的，即本质不同，它们分别对应为 $\mathrm{d}W = \sum_l a_l \mathrm{d}\varepsilon_l$ 和 $\mathrm{d}Q = \sum_l \varepsilon_l \mathrm{d}a_l$。

第三节　对热力学第二定律两种经典表述的辨析

一、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：

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。

值得注意的是，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不是等效的。

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），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，所以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，

需要全本请访问 www.ertongbook.com

才能由开尔文表述推出克劳修斯表述。这就表明了由开尔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时才能成立。

一般热力学著作中证明这两种表述等效性时都是附有条件的。应当指出，在两种特殊情况下，这两种表述不是等效的。一种特殊情况是准静态过程，虽然这两种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，这两种表述的不等效不会有实际影响。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在特定的条件下成立，亦即证明两者等效时是附有条件的。虽然不同著作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，自然界中不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。

二、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，一些学者认识到热力学第二定律的开尔文表述在这一情况下不能成立，必须改述。

Ramsey曾把它改为："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物质的性质随温度做单调的变化，而在热力学第二定律建立之前，根本无法保证在任何温度区域中都存在这种测温物质。所以，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没有必要的，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。如果以图形 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，那么只是两图形重叠的部分（如图 1.3.1 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要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。

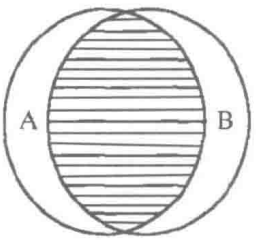


图 1.3.1　两种经典表述法所包含的内容示意图

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，可做适当改进。要做到不仅使两种表述等效，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报刊中有关热力学基本定律的一些疑问。

三、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，表述出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。

由这个改述可清楚地看到，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做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。其中不可能把热从 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，所以不可能把热从 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，所以不可能把热从 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，那么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。这样就由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会下降，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，那么必然是不可能做功把热传给它，如果可做功把热传给它，那么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：

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

$$若\ T_i \in T_P, 则 T_i \bar{\in} T_M \tag{1.1}$$

其中，符号 $\in$ 表示属于，而 $\bar{\in}$ 表示不属于。采用这种符号表示时，原来的开尔文表述只是

$$T_i \bar{\in} T_M \tag{1.2}$$

显然式（1.2）与式（1.1）是不同的，其中 T_P 和 T_M 分别表示 P 类和 M 类热源的温度。

若用符号“>”表示自发热传递方向，而用符号“$\bar{>}$”表示热不能自发地沿此方向传递，则可将改述的克劳修斯表述表示成与式（1.1）对称的形式：

$$若\ T_i > T_j,\ 则 T_j \bar{>} T_i \tag{1.3}$$

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的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）与式（1.3）是等效的。

先设违背了式（1.1），则有 $T_i \in T_j$，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），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，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（1.3）。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），使它完成一个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，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（1.3）。

现设违背了式（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），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，可将 T_j 所获得的热量 Q_j 从 T_i 传到 T_j，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）。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），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 得到的热量 $Q_i=Q_j+W$。再根据 $T_i>T_j$ 和热力学第一定律，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）。

这样就证明了式（1.1）与式（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，热力学第二定律做了如上改述后，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，实际上对克劳修斯表述所做的改述，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，不需要再作详细的推导。

但由于对开尔文表述做了改述，所以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做某些探讨和预言。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做出某些结论：当以绝对温标 T 来标志温度时，可推知高温极限是 $T=-0K$，而低温极限是 $T=+0K$。总之，热力学第二定律做了如上改述后，能对许多与热力学第二定律有关的问题弄得比较清楚。

第四节　对热力学第三定律的探讨

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。

一、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由它导出，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，虽然 Nernst 的推论似被否认，但问题并未最终解决。Danielian 根据热力学第二定律，建立了一种“绝对间隔温标”，指出 T=0K 时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 $T \to 0$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。

二、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 的高低温极限做出结论。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

需要全本请访问 www.ertongbook.com