

能斯脱热定理与热力学第三定律

邓 小 玫

(合肥工业大学)

一、能斯脱热定理的发现

本世纪初低温技术的进一步发展,同时化学热力学理论也达到了一定的发展水平,这样历史为热力学第三定律的发现准备了成熟的条件. 1906 年能斯脱(Nernst)系统地研究了低温下的化学反应后,得出结论说,在趋近于绝对零度时,化学亲合势 A 和反应热 Q 相等. 由于在一般的实际问题中,化学反应都是在等温等压下进行的,因而吉布斯函数 G 可作为化学亲合势的度量,即 $A = -\Delta G$, 而化学反应热 $Q = -\Delta H$. 这样能斯脱的结论可以表示为:

$$\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta G - \Delta H) = 0$$

然而意义重大的的是能斯脱进一步假设,化学亲合势 A 与反应热 Q 在绝对零度以图 1 所示的方式趋于一致,从图 1 中可见,这个方式的特点在于反应的化学亲合势和化学反应热曲线在降温过程中,是以渐近的方式趋近的,并且在 0K 时,它们不但互相会合,而且共切于同一水平线. 这就是说,在 $T \rightarrow 0$ 时, ΔH 和 ΔG 对 T 的偏导数都为零. 由于 $\partial G / \partial T = -S$, $H = G + TS$, 从而得到: $\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S)_T = 0$.

这可表述为:一个等温的化学反应的熵变会随绝对温度同趋于零. 称为能斯脱热定理,它奠定了热力学第三定律的基础.

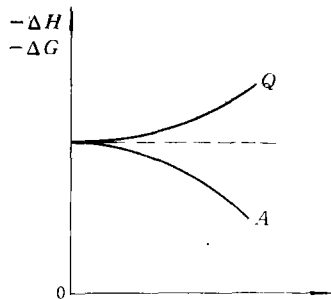


图 1

二、能斯脱热定理的发展与热力学第三定律的诞生

既然能斯脱热定理着眼于体系的低温行

为,它直接涉及的应是凝聚态中的体系以及它们之间的等温过程. 因此,能斯脱热定理推广后的说法是这样:凝聚态体系的熵在等温过程中的变化,将与绝对温度同趋于零.

然而,在能斯脱热定理直接涉及的低温范围内,热力学体系往往会由于动力学的原因停留在没有达成内部平衡的冻结状态中,这样,对能斯脱热定理的说法就不能不有所保留了. 在上述考虑和分析的基础上,福勒和古根海姆在 1939 年为能斯脱热定理提出了一个比较严格的说法. 这个说法指出,任何仅仅包含处于内部平衡的相的等温过程,或者任何相是处于冻结平衡,只要这个过程不扰动这个冻结平衡,熵变一定会随绝对零度同趋于零.

另一方面,随着统计物理的发展,人们开始注意到热力学系统的熵本身随温度的变化情况,实际上,早在 1911 年,普朗克就提出,在绝对零度下,一个完全晶体的熵本身等于零. 即: $\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$.

绝对熵的概念正是在这样的说法中逐渐发展明确起来. 此观点在本世纪初颇有影响,1930 年,西蒙提出了现在大家所普遍接受的热力学第三定律的能斯脱-西蒙表述:处于内部平衡的每一组元对系统的熵贡献在绝对零度时消失. 西蒙在他关于热力学第三定律的讨论中指出,在第三定律的表述中包含有某些限制的语句是不足为奇的,这些语句并不是指第三定律不是一个普遍的热力学定律,这种限制等于是说,只要我们处理的是热力学完全可以适用的系统,第三定律总是成立的. 在这之前,关于玻璃态和其它未达成内部热力学平衡的亚稳平衡物质的存在是许多科学家怀疑能斯脱热定理的普遍正确性的原因. 实际上关于亚稳性问题已不是通常热力学和统计力学所讨论的范畴.

能斯脱在 1906 年提出热定理后,到 1912 年又根据热定理导出绝对零度不能达到原理,这个原理指出,不能用有限次的过程使任何物体冷却到绝对零度.由于能斯脱热定理的有效范围具有一定的局限性,而绝对零度不能达到原理则具有更普遍的意义,按照这个原因,一般以绝对零度不能达到原理作为热力学第三定律的标准说法,而第三定律的其它说法在一定条件下可以作为这个定律的推论.显然,绝对零度不能达到原理不可能直接由实验证明,它的正确性是由它的一切推论都与实际观测相吻合而得到保证.

三、新的检验

随着近代物理的进一步深入发展,尤其是,量子统计理论,核理论以及低温物理的发展与完善,为进一步地研究和探讨热力学第三定律提供了理论依据和实验基础.按照统计物理的观点,组成体系的分子的每一种运动形式,如分子的平动、转动、振动,核自旋,电子运动和电子自旋等等形式,都会对体系的熵作出贡献,此外体系的构型运动,也会对体系的熵作出贡献.通常我们将分子的一切热运动形式对体系的熵的贡献称为热熵,体系的这一部分熵一般都和绝对温度同趋于零,另外一类是在“一般温度范围内”这些运动形式对熵的贡献是不随温度而改变的,称为构型熵.当系统在低温过程中,处于非平衡的冻结状态中时,其熵不会随绝对温

度同趋于零,而一定会保存一定数量的残余构型熵.再则,我们必须对体系中的各种运动形式有充分的了解才能适当地解释热力学第三定律的极限表述 $\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$,即知道实际上

必须要多低的温度应用 (4) 式证明才是合理的.例如,核磁矩是非常小的,因而一般仅由于核之间的相互作用导致核自旋的有序排列,必须达到低于 10^{-6}K 的温度.通常情况下,在大约 10^{-5}K 以上时,核磁矩的取向是混乱的,因而,对熵的贡献为一常数 S_0 .如果一个原子核的自旋为 J ,它在空间可以有 $(2J + 1)$ 种取向方式, N 个这样的原子核的自旋熵为 $S_0 = Nk \ln (2J + 1)$.因此,从热力学的角度出发,当 $T > 10^{-5} \text{K}$ 时,可以把核自旋熵忽略不计.然而,物质的运动形式是不可穷尽的,我们说能斯脱热定理尚须在新的运动形式和方面经受新的检验.

最后我们指出,按照熵的统计定义, $S = k \ln W$,其中 W 是热力学系统在某个平衡状态的微观状态数.在绝对零度下,系统将处在它的最低能级.因此,热力学第三定律的极限表述形式, $\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$ 则要求任何系统的基

态是非简并的,关于这一点理论物理虽没有作过证明,但是对于验证过的全部情况它都能成立.

科苑快讯

佩尔和莱因斯获 1995 年诺贝尔物理奖

据《光明日报》报道,瑞典皇家科学院 1995 年 10 月 11 日在斯德哥尔摩宣布,把 1995 年度诺贝尔物理学奖授予美国的两位教授:马丁·佩尔和弗雷德里克·莱因斯表彰他们在轻粒子物理学方面作出的开创性实验的贡献.

马丁·佩尔,1927 年生在纽约,1955 年取得哥伦比亚大学物理学博士,现为斯坦福大学教授,是美国国家科学院院士.他与他的同事在 1974 年和 1977 年进行一系列实验,发现了

比一般电子重 3500 倍的 τ 轻子.

弗雷德里克·莱因斯,1918 年生在新泽西,1944 年取得纽约大学物理学博士,现为加利福尼亚大学教授,是美国国家科学院院士.他在 50 年代同已故的克莱德·科恩进行的实验,证实了中微子的存在.

两位教授发现了两种亚原子粒子,有助于人类认识和研究宇宙组成的最小物体及其属性,使人们更好地了解大自然.