

# 热力学第三定律创立的过程及其发展

朱湘柱 胡晓岚

(邵阳师范高等专科学校 湖南 422000)

热力学第三定律的建立已近 100 年。一个世纪以来,它同热力学第一定律、第二定律一道为热力学统计物理学的发展和完善起到了支柱的作用,是热力学统计物理学的基本理论基础之一。然而对于它的创立过程,物理学和化学都各自从自己的角度去阐述其发展。其实热力学第三定律是物理学家和化学家们长期共同努力探索,而特别是为了适应化学发展的需要而建立起来的物理规律。1906 年德国物理化学家能斯特(Nernst)就是从化学平衡常数的确定出发,导致了热力学第三定律的建立,即著名的能斯特定理和 0K 不能达到原理。接着,许多其他科学家在此基础上进一步对该定律作了大量的研究,并提出了他们相应的说法。本文简要地介绍该定律的创立与发展过程,并对几种说法予以评价。

## 一、低温物理学的发展奠定了热力学第三定律建立的基础

### 1. 关于绝对零度存在的预言与推论

温度是否可以一直降下去,直到一个最低的限度,这是物理学家们一直研究与关心的问题。早在 1699 年法国科学家阿蒙顿就发明了一种温度计,他注意到在水的沸点之下,温度与压强成正比,当压强下降至零度不能再降低时,由此他推出此时的温度应下降到一个有限的值,并推出此值为  $-249^{\circ}\text{C}$ 。以后兰伯特重复了阿蒙顿的实验,他由此得到的最低温度为  $-270.30^{\circ}\text{C}$ 。此后,大约经过 100 年,到 1801 年,法国物理学家盖吕萨克在查里的基础上,精确地测出气体定压膨胀系数为  $100/28866$ ,1837 年马格努斯和勒尼奥更精确地测出气体的膨胀系数为  $0.0036-0.0037$  之间,即  $1/273$ 。以此他推出最低温度为  $-273^{\circ}\text{C}$ ,这就是绝对零度的概念。以后于 1848 年,焦尔也计算出绝对零度为水的冰点以下  $471^{\circ}\text{F}$ ,同年汤姆逊在确立绝对温标时,也提出了绝

斗志——即使普通爱好者,只要具备为科学奋斗的科学精神和执著,也一样能为科学发展作出巨大贡献。

施瓦布太阳黑子周期的发现对太阳物理学、地 13 卷 4 期(总 76 期)

对零度是温度下限的观点。这便是早期物理学家们对绝对零度存在的预言与推论。绝对零度能否达到?这将是实验物理学家所要进行的艰苦的工作。

### 2. 向绝对零度挺进的历程

低温在低温物理学中通常是指在  $-153^{\circ}\text{C}$  以下的温度。1860 年,苏格兰的 Kirk 向深度制冷迈出了第一步,他达到了 Hg 的凝固点以下的  $234\text{K}$  的温度。1877 年,由法国工程师 Cailletet 首先液化氧气而达到  $90.2\text{K}$  的低温,可以说他是第一个走进低温领域里的人。1884 年,由波兰的 Wroblewski 和 Olzewski 使用液氮  $\text{N}_2$  和液氧达到了  $77.3\text{K}$ 。至此,整个气体只剩下氢和氦这两种所谓“永久气体”了。1898 年,英国物理学家 Dewar 将氢液化后向最后一种“永久气体”——氦冲击,但未能如愿以偿。直到 1908 年,荷兰的昂内斯才首次液化氦成功,达到  $4.2\text{K}$  的低温。此后,低温物理学家兵分两路,一路从事低温下物理性质的研究,从而发现了超导电性现象,另一路继续向低温挺进。直到 1989 年,中国和瑞士的低温实验室报道已经达到  $10^{-9}\text{K}$  的低温。温度虽然越来越低,但可否达到  $0\text{K}$ ,能斯特在 1906 年从化学平衡常数的研究出发得到了答案。

## 二、化学平衡常数的确定导致了热力学第三定律的诞生

在统计力学中,吉布斯-赫姆霍兹方程为:

$$\left[ \frac{\partial(\Delta G^{\circ}/T)}{\partial T} \right]_p = -\Delta H^{\circ}/T^2, \quad (1)$$

(1) 式应用于化学反应,标准自由焓为:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K \quad (2)$$

标准反应热

$$\Delta H^{\circ} = \Delta H_0 + \Delta aT + 1/2\Delta bT^2 + 1/3\Delta cT^3 \quad (3)$$

由以上可得  $T$  与  $\ln K$  的关系为:

球物理学、气象学、生态学和航天事业的发展都作出了不可磨灭的业绩。对太阳黑子的预报仍是当今天文学家的重要课题。

愿海里因斯·施瓦布的科学探索精神永驻。

$$\ln K = -\Delta H_0^{\circ}/RT + \Delta a \ln T/R + \Delta bT/2R + \Delta cT^2/6R + I/R \quad (4)$$

上式 $\Delta H_0^{\circ}$ 和 $I$ 是积分常数, $\Delta H_0^{\circ}$ 可由热化学数据计算出来, $a, b, c$ 数据可查手册得到。而 $I$ 则只能在已知温度的平衡常数下才能计算出来。而化学反应的平衡常数和标准自由焓的实验测量而非轻而易举的事。它需要控制反应在可逆条件下或达到平衡时才能确定。这种条件不是所有反应均能办得到的,尤其是有副反应或是 $\Delta G^{\circ}$ 绝对值很大的反应,实验测定平衡常数尤为困难。为此,若能从理论上确定 $I$ ,则可利用反应热和热容量数据计算出来,从而避开了实验测定的困难。化学家们对此早就予以关注。1888年,勒夏忒列首先指出:“ $I$ 可能是物质的某种物理属性的函数,这个函数将导致化学平衡规律的完善了解,使我们能预测化学反应的平衡条件,若某化学反应为另两反应之和,则 $I$ 为两反应的 $I$ 之和;相同类型的反应有相同的 $I$ 。”1889年,路易斯也研究了上式,发现 $I$ 近似等于零的少数情况除外,所得数据不足以精确表示成式子。1902年查理兹进一步作了这方面的研究,他测定了丹尼尔电池的电动势与温度的关系,结果发现,随着温度的降低,电池反应的 $\Delta G$ 与 $\Delta H$ 越来越接近,当 $T \rightarrow 0$ 时,两则相等。这个结果为热力学第三定律的建立提供了重要的信息和线索。1906年能斯特按上述结果,在凝聚系统发生变化时,随着温度的降低,发现 $\Delta G$ 和 $\Delta H$ 不断接近,在 $0K$ 时两者相等,即 $\lim(\Delta G - \Delta H) = 0$ 。因为 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ,所以 $\lim(-\Delta S) = 0$ ,分析此式,能斯特认为当 $T \rightarrow 0K$ 时, $\Delta S \rightarrow 0$ 即: $\lim(\Delta S) = 0$ 。于是能斯特总结出:“凝结系统中的恒温物理和化学变化的熵变随热力学温度同趋于零。”这就是著名的能斯特热定理。六年之后,能斯特根据热定理,利用卡诺循环,让低温热源温度 $T_2 = 0K$ ,从而导致了从单一热源吸取热量使之完全转变成有用功而不产生其他影响的第二类永动机,这显然是不可能的。因此它又提出了热力学第三定律的“ $0K$ 不能得到原理”的说法。

综上所述,低温物理学的研究预言了绝对零度的存在并逐步逼近绝对零度,而热力学统计力学应用于化学平衡常数的确定导致了 $0K$ 不能达到原理,热力学第三定律就是按照理论预言→实验研究→归纳总结这样的认识规律而建立起来的。

### 三、热力学第三定律的几种说法及其评价

1906年能斯特提出了热定理以及后来提出的

$0K$ 不能达到原理之后,其他许多物理学家和化学家又作了进一步的研究,从而提出了他们相应的关于热力学第三定律的几种说法,概括起来,主要有:

#### 1 能斯特热定理和 $0K$ 不能达到原理及其等效性问题

热定理是能斯特根据理查兹实验而提出:“凝聚系统中恒温的物理和化学变化的熵变随热力学温度同趋于零。”在此基础上,能斯特利用卡诺循环而提出 $0K$ 不能达到原理,这种论证的方法是错误的。能斯特当时认为热定理只不过是热力学第二定律的一个推论而已,他把这个结论称之为定理而不是定律,也许就是这个原因。上述方法错误的原因,爱因斯坦认为是把卡诺循环的低温热源温度设为 $0K$ ,这在原理上是行不通的,因为只要有极其微量的热量泄漏,就会使温度高于 $0K$ ,从而就破坏了这个循环。我国老一辈物理学家王竹溪先生认为:“热力学第二定律是在 $T > 0K$ 的实验事实上总结出来的物理规律,这个规律不应随意推广到 $T = 0K$ 的情况,依据这个论据是不可取的。”正确的论证方法后来由福勒和古根亥姆采用绝热的方法从热定理出发而得出 $0K$ 不能达到原理。并且他们还论证了热定理和 $0K$ 不能达到原理是完全等价的。但是哈斯的论证表明,在某种情况下如相变,化学变化和混合过程,由热力学第一定律和第二定律可导出 $0K$ 不能达到原理。但在另一些情况下如膨胀、压缩、磁化和去磁等过程, $0K$ 不能达到原理必须由热定理导出。由此看来,两者并不等价,这种不等价的观点已被许多教材和化学家们所接受。

#### 2 普朗克说法

普朗克仔细分析了热定理,他根据熵是一个状态函数的性质而发展了能斯特的说法。他认为 $S$ 既然是状态函数,且只有 $\Delta S$ 才有意义,在 $T \rightarrow 0$ 时,选 $S_0 = 0$ ,这对于计算 $S$ 最为方便的。为此他提出:“纯固体和液体在 $0K$ 下熵值为零。”这就是普朗克说法。该说法有两个显著的特点:一是它不同于能斯特说法而认为 $T \rightarrow 0$ 并非所有凝聚物质而只能是纯固体与纯液体的熵值才趋于零,对于那些不纯物质,即使 $T \rightarrow 0$ ,由于混合熵的残存而使 $S \neq 0$ ,二是该说法给出了“绝对熵”的概念。由此可见,普朗克说法比能斯特说法更进一步,而且从前者可以很方便地推出后者,反之却不能。尽管如此,普朗克说法仍然引起了许多科学家们的争论与批评。因为人们发现除合金与溶液之外,尚有其他一些纯固体在 $T \rightarrow 0K$

现代物理知识



# 争论是物理学发展的动力

沈宏兰

(盐城师院物理系, 江苏 224002)

普朗克曾经说过:“在科学史中,一个新概念从来都不会是一开头就以其完整的最后形式出现,像古希腊神话雅典娜一下子从宙斯的头脑里跳出来那样”。的确,物理学的基本理论是在许多物理学家反复研究和论证的基础上,经过千锤百炼才逐渐形成的。对同一物理问题,由于客观事物的复杂性,研究者看问题角度的不同,思想方法的不同等等,往往同时存在多种不同的看法。这必然导致研究者之间的争论,并促使研究者千方百计地从理论和实践方面寻求解决问题的办法,从而加速了物理学发展的进程。

## 一、蛙腿论战

1780年的一天,意大利解剖学教授伽伐尼偶然发现:当起电机放电时,在近处用金属解剖刀触动青

蛙的肌肉,它便会抖动起来。这是为什么呢?他想起28年前富兰克林证明了天上的闪电就是静电的实验,于是他将蛙腿趾神经的一端用导线连接到竖在屋顶的孤立的铁杆上,把神经的另一端连接在大地上后,发现当大雷雨来临时,青蛙的肌肉不时地抖动。6年后,伽伐尼用铜钩把青蛙的脊髓钩住吊在公园的铁栏杆附近,他发现:每当青蛙的肌肉碰到铁栏杆时,肌肉就会抖动起来。由于是在晴天观察到这种现象,所以排除了大气中雷雨闪电是引起青蛙肌肉抖动的原因。随后,他发现用各种不同的金属多次重复,总得到相同的结果,只是不同的金属使蛙腿抖动紧缩的程度不同。于是,伽伐尼认为是发现了“动物电”,是青蛙肌体产生的电。当青蛙的神经通

时 $S$ 为正值。而普朗克说法却没有体现出这一点。

## 3 路易斯和吉布森说法

路易斯和吉布森在普朗克说法的基础上,考虑了某些物质在 $T \rightarrow 0K$ 时 $S > 0$ 的事实而提出:“如果取 $0K$ 下处于某种晶体状态的某种元素的 $S = 0$ ,则各种物质的 $S$ 就具有有限的正值,但是 $0K$ 时它们的值可以变成 $0$ ,完全晶体就是如此。”显然他们把普朗克说法结合在自己的说法中并进一步作了推广。而且还引入了完全晶体的概念,因而比普朗克说法更为完善。这种说法后来被人们认为是热力学第三定律的第一次满意的表述。然而路易斯和吉布森说法却没有对哪些物质在 $0K$ 时为什么会残留有熵这一本质问题给予说明。而西蒙注意到了这个问题,于是他又提出了自己的说法。

## 4 西蒙说法

西蒙说法概括为“对于热力学系统中每一个达到内部平衡的方面来说,它对系统的熵的贡献一定会随热力学温度同趋于零。”他的这种说法,是从物质内部结构出发,把握事物内在原因之后而提出。因此可以说西蒙的说法是高超的说法。西蒙之后,前面已经提到过的福勒和古根亥姆也深入到物质内部而提出了他们的说法。

## 5 福勒和古根亥姆说法

福勒和古根亥姆对热力学第三定律倾注了很大的精力来研究。1939年他俩从系统经历一个恒温的内部达到平衡的相变分析而提出“在任何恒温过程中,如果这个过程涉及的仅仅是内部平衡的稳定物相,或者是不受这个过程扰动的冻结物相,则熵变一定会随热力学温度同趋于零;但若过程涉及的是冻结物相,而且这个过程会扰动冻结物相中没有达到平衡的那个方面,那么,熵变将不随热力学温度同趋于零,而是给出负值。”为此他们还举例说明。福勒和古根亥姆说法与西蒙说法一样,在于它揭示了热力学第三定律的本质。

纵观热力学第三定律的创立与发展历程,它与所有的客观规律一样,都经历了一个由浅到深、由初级到高级、由不完善到完善的发展过程;也像所有的科学规律一样,以科学技术发展为动力,应科学技术的发展需要而创立。整个创立过程概括为:理论预言——实验研究——归纳总结——推广完善4个过程。热力学第三定律虽然比热力学第一、第二定律的建立要晚近半个世纪,但它是独立于第一、第二定律的客观规律,而并不像能斯特所认为的那样:“第三定律只不过是第二定律的一个推论,即所谓定理”。尽管如此,热力学第三定律确实是对第二定律一个很大的补充与完善。