从能斯特定理导不出绝对零度下热容量的零极限

朱如曾

(中国科学院 力学研究所 非线性力学国家重点实验室(LNM) ,北京 100080)

摘要:证明一些文献从能斯特定理终结式导出等容热容量和等压热容量在绝对零度下的零极限$\lim_{T\to 0} C_V = 0$和$\lim_{T\to 0} C_p = 0$的有关推导不成立,并证明不可能从能斯特定理或其终结式导出这些结论.但如果把普朗克的绝对熵原理作为热力学第三定律的基本表述形式,则由此可以导出等容热容量和等压热容量的零极限.

关键词:能斯特定理;热容量

中图分类号:O 414.1 **文献标识码**:A **文章编号**:1000-0712(2006)04-0007-03

能斯特定理[1,2]:凝聚系的熵在等温过程中的改变$(\Delta S)_T$随热力学温度趋于零,即

$$\lim_{T\to 0}(\Delta S)_T = 0 \tag{1}$$

这里 T 是热力学温度.

一些以能斯特定理或绝对零度不可达原理为热力学第三定律基本表述的热力学教科书[2,3],在叙述了能斯特定理后,往往“根据能斯特定理研究温度趋于绝对零度时物质的一些性质”,其中包括“导出了”等容热容量和等压热容量的极限行为:

$$\lim_{T\to 0} C_V = 0 \tag{2}$$

$$\lim_{T\to 0} C_p = 0 \tag{3}$$

这些书籍也许是为了行文方便,或限于篇幅,注意了重要事实的形式“导出”,而没有能照顾到逻辑上的严格关系.

本文将证明这种“推导”不成立,并且证明从能斯特定理导不出结果(2)和(3).为此,以文献[2]为例摘录其推导如下:

“以绝对零度为参考态,熵 $S(T,V)$可表为

$$S(T,V) = \int_0^T \frac{C_V}{T}\mathrm{d}T \tag{4.8.11}$$

由于熵的值 $S(T,V)$应该是有限的,如果在 T趋于零时 C_V不趋于零,式(4.8.11)的被积函数将发散.因此在 T趋于零时 C_V必趋于零.

如果以 $S(T,p)$为状态变量,则有

$$S(T,p) = \int_0^T \frac{C_p}{T}\mathrm{d}T \tag{4.8.12}$$

同理可知在 T趋于零时 C_p亦必趋于零.”

下面将分析指出,文献[2]的上述推导实际上利用了本来不成立的一个命题(即下文命题 1).

1 对文献[2]推导的分析

以关于 C_V的结论(2)的推导为例.从上面摘录的文字可以看到,文献[2]推导的出发点是“以绝对零度为参考态”,把熵表示为总是收敛的公式(4.8.11).这里用了条件

$$S(0,V) = 0 \tag{4}$$

我们用“式(4) →式(2)”表示命题“如果式(4)成立,则式(2)成立”,并将“式(4) →式(2)”的上述论证称之为文献[2]的第一步论证.

现在分析文献[2]为第一步论证的出发点式(4)所提供的依据.文献[2]提出,式(4)的依据是

$$“S(0,y_B) = S(0,y_A) \qquad (4.8.9)”$$

和选择熵的绝对常数为零.那么,式(4.8.9)的根据又是什么呢?文献[2]认为“(4,8.1)也可表示为”式(4.8.9).这就是说,式(4.8.9)的根据是文献[2]的式(4.8.1).这里,文献[2]的式(4.8.1)就是本文能斯特定理的终结式(1).以上“式(1) →式(4)”的论证我们称之为文献[2]的第零步论证.第零步和第一步论证的结合就是“式(1) →式(2)”,并且整个论证未用到凝聚态的概念.这就表明,文献[2]所谓的导出结果(2),实际上就是“证明”了如下的命题 1:

命题 1 如果热力学系统满足条件(1),则满足式(2).

然而,文献[2]对命题 1 的上述“证明”是不成立的.对此可分析如下:文献[2]在将式(4.8.1),即式(1)表示为式(4.8.9)时实际上已经不自觉地额外假定了

收稿日期:2004-06-05;修回日期:2005-06-24

作者简介:朱如曾(1941—),男,江苏靖江人,中国科学院力学研究所、非线性力学国家重点实验室(LNM)研究员,博士生导师,《力学进展》常务副主编,近期主要从事纳米化学物理力学研究,包括纳米材料的结构与性质;固体的细微观物理力学问题;纳米尺度毛细作用学研究.

有限极限$\lim\limits_{T\to 0}(T, y_B)$的存在性,而这个假定本身已蕴含了条件(2).所以文献[2]对命题1的证明是循环论证,从而说明文献[2]并没有能够证明命题1的正确性.后面我们将证明这个命题本身并不成立.

2 对文献[3]推导的分析

文献[3]将能斯特定理表述为:"当温度趋近于绝对零度时,在等温过程中,系统的熵不改变".文献[3]关于式(2)和式(3)的推导过程,其前提是"$T\to 0$时,S是个常数,不能趋向于无穷大"(见文献[3]第206页).这个前提显然来自普朗克的绝对熵概念,因此有与文献[1]相同的思路,此处不再赘述.

3 对命题1不成立的证明

虽然上文否定了文献[2]对命题1的证明,但不能据此就断定这个命题一定不成立.为了证明命题不成立,只需给出它的反例即可.这里反例是指在绝对零度附近的一个热力学系统,它违反条件(2),但满足条件(1),并与热力学公理(即热力学第零、一、二、三定律)无矛盾.考虑(p, V, T)系统,热力学公理对平衡态函数的要求包括如下三项充分条件:

1) 微分约束关系:

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V \tag{5}$$

式中,U是系统的内能.

2) 局部稳定平衡条件[1].与本文论题有关的是力学稳定性条件

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_\theta < 0 \quad (\theta > 0) \tag{6}$$

和热学稳定性条件

$$C_V > 0 \quad (\theta > 0) \tag{7}$$

3) 能斯特定理

$$凝聚系 \rightarrow 式(1) \tag{8}$$

现在选择反例系统的物态方程在绝对零度附近为

$$p = \frac{AT^2 + c}{(V - b)^{1/2}} \qquad (V > b) \tag{9}$$

其中,A、b和c是正常数;指定当$V > b$且$V\to b$时,有极限值

$$C_V(T, b_+) = R \tag{10}$$

此处R是阿伏伽德罗常数;还对在绝对零度附近任意取定的温度T_0指定

$$U(T_0, b_+) = U_0, S(T_0, b_+) = S_0 \tag{11}$$

此处U_0和S_0为常数;并要求系统服从热力学公理.现在根据这些条件来具体构造这个系统:

将条件(9)～(11)代入热力学积分关系式[3]:

$$U = U(T_0, b_+) + \int_{(T_0, b)}^{(T, V)} \left\{ C_V\mathrm{d}T + \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right]\mathrm{d}V \right\} \tag{12}$$

$$S = S(T_0, b_+) + \int_{(T_0, b)}^{(T, V)} \left[\frac{C_V}{T}\mathrm{d}T + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}V\right] \tag{13}$$

得:

$$U = U_0 + R(T - T_0) + 2(AT^2 - c)(V - b)^{1/2} \tag{14}$$

$$S = S_0 + R\ln\frac{T}{T_0} + 4AT(V - b)^{1/2} \tag{15}$$

p、U和S是三个基本态函数,有了它们,其他态函数就都可以直接导出了.所以条件(9)～(12)确实在绝对零度附近确定了一个热力学系统所需要的完备的态函数.

为了检验它们是否满足条件(5)～(7),并与能斯特定理(8)无矛盾,我们由式(14)求得

$$C_V = R + 4AT(V - b)^{1/2} \tag{16}$$

由式(15)求得

$$(\Delta S)_T = 4AT\left(\sqrt{V + \Delta V - b} - \sqrt{V - b}\right) \tag{17}$$

利用表达式(9)、(14)、(15)和(16)容易验证条件(5)～(7)是满足的.由式(17)可知,式(1)是满足的,故这个系统无论是不是凝聚系,都与能斯特定理无矛盾.于是条件(9)～(12)确实在绝对零度附近确定了一个服从热力学公理的系统.

由式(17)可知,对此系统,条件(1)是满足的,然而式(16)表明条件(2)不满足,故此系统作为反例导致命题1不成立.证毕.

4 关于热容量低温行为的另一种说法的讨论

文献[1]第232页第2段声明,文献[1]对能斯特定理的叙述之总前提是假设本文式(2)一定普遍成立,所以文献[1]在能斯特定理的基础上推出式(3)(见文献[1]第239页),相当于证明了

$$式(2) \rightarrow 式(3) \tag{18}$$

但是实际上,文献[1]在论证中用到了第232页的式(8),也即第235页的式(1):

$$S(T, p) = S_0 + \int_0^T \frac{C_p}{T}\mathrm{d}T$$

但式(2)不能保证此式有意义,使此式有意义的充要条件是更强的条件

$$0 < \int_0^\varepsilon \frac{C_V(V, T)}{T}\mathrm{d}T < +\infty \tag{19}$$

这里ε是一个任意小的正数.所以,严格地说,文献[1]基于能斯特定理推出式(3)相当于证明了

$$式(19) \to 式(2)和式(3) \tag{20}$$

5　结论和建议

文献[2]、[3]试图从能斯特定理的终结式(1)导出结论(2)和(3)的有关推导不成立;命题 1 不成立,即不可能从能斯特定理或其终结式(1)导出式(2)和(3). 从能斯特定理只能得到推论(20).

如果像文献[4]那样,不是把能斯特定理,而是直接把普朗克的绝对熵原理

$$\lim_{T \to 0} S = 0 \tag{21}$$

作为热力学第三定律的基本表述形式,那么式(1)、(2)和(3)就都可以导出,而没有任何逻辑错误了.

致谢:感谢夏梦棼教授和审稿专家汪志诚教授、林宗涵教授的有益建议.

参考文献:

[1]　王竹溪. 热力学简程[M]. 北京:人民教育出版社,1964. 228～235,131.

[2]　汪志诚. 热力学 统计物理[M]. 第 2 版. 北京:高等教育出版社,1998. 174～177.

[3]　熊吟涛. 热力学[M]. 北京:人民教育出版社,1964. 202～207.

[4]　Kubo R. Thermodynamics[M]. New York:North-Holland Pub Com,1968. 140.

The heat capacities approaching zero as T→0 cannot be derived from the Nernst's heat theorem

ZHU Ru-zeng

(LNM, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: It is pointed that the heat capacities approaching zero as $T \to 0$ cannot be derived from the Nernst's heat theorem.

Key words: the Nernst's heat theorem; heat capacity

读者来信

读者来信

编辑部:

贵刊 2006 年第 6 期《杨氏模量实验中不确定度的评定方法》(以下简称《评定》)一文中有三处原则性错误:

1) 文中质量为 0.5 kg 的砝码,"示值误差为 $\Delta_m = 0.025$ kg",这一量值完全超出了常规直觉的误差范围,将国标的"25 mg"错看成"25 g",再在大 1 000 倍的前提下讨论所谓自变量误差不可忽略的回归问题,反映了一种欠严谨的学术态度.

2) 将质量 $m = 0$ 的读数 $\bar{n}_0$ 作为没有误差的量,用 $\Delta n_i = \bar{n}_i - \bar{n}_0$ 作为独立的因变量来回归,是不妥的. 因为所有 $\Delta n_i = \bar{n}_i - \bar{n}_0$ 之间包含同一减数,是有较强相关关系的不独立的量. 从本质上说,$\bar{n}_0$ 是与 $\bar{n}_i$ 等精密度的准直接测量读数,应当以包括 $\bar{n}_0$ 的所有 $\bar{n}_i$ 作为因变量作回归求 $\bar{n}_i = b_0 + b_1 m_i$ 的斜率,结果为 $b_1 \pm s_{b_1} = 0.012\ 849 \pm 0.000\ 038$(单位略),$s_{n_i} = 0.000\ 17$.

3) 即使《评定》所隐含的根本性假定"$\bar{n}_0$ 没有误差"成立,Δn_i 互相独立,它与 m_i 成正比,就不应该用直线模型 $\Delta n_i = a_0 + a_1 m_i$,因为物理规律决定这时截距必需为零,直线应当过坐标原点,为 $\Delta n_i = a_1'' m_i$. 用《评定》中数据计算所得直线 $\Delta n_i = a_1'' m_i$ 的斜率、斜率标准差、因变量标准差,得 $a'' \pm s_{a''} = 0.012\ 933 \pm 0.000\ 028$,$s_{\Delta n_i} = 0.000\ 23$.

此外,《评定》中还有几处可商榷或宜改进处,如钢直尺的"示值误差为"应当改成"示值误差不大于"或示值"不确定度为".

由于《评定》存在以上几点原则性错误,建议编辑部刊登此信予以更正.

清华大学物理系朱鹤年

2006 年 1 月 11 日