

第三章

热力学函数及其应用 热力学第三定律

0 前两章内容概要

基本概念:

热力学系统

特别是简单系统和理想系统—如理想气体

热力学过程

可逆过程及不可逆过程，准静态过程，卡诺循环

状态描述

特别是定义了温度，态函数内能、焓和熵

基本规律:

热力学第零定律——热平衡的可传递性

第一定律——能量转化和守恒定律

第二定律——热力学过程本质上是不可逆过程以及熵增加原理

1 热力学函数及麦克斯韦关系

• 1.1 内能作为热力学函数

热一: $dU = \delta Q + \delta W$

热二: $dS = \frac{\delta Q}{T} + d_i S$, 对可逆过程 $d_i S = 0$.

对于相邻的两个热力学平衡态, 总有可逆过程连接

$$\delta Q = TdS \quad \Rightarrow \quad dU = TdS + \delta W$$

外界对系统做的功

p (广义力) * $d(-V)$ (广义位移)

H (广义力) * dm (广义位移)

$$\delta W = \sum_i y_i dx_i$$

视 T 为广义力, dS 为广义位移

$$dU = TdS + \sum_{i=1} y_i dx_i = \sum_{i=0} y_i dx_i$$

简单系统

$$y_0 = T \quad dx_0 = dS \quad y_1 = p \quad dx_1 = d(-V)$$

$$dU = TdS + pd(-V)$$

- ✓ 可以把内能看成以熵和体积为自变量的函数 $U(S, V)$
- ✓ 把 $U(S, V)$ 作为热力学函数，则它已经包含了热力学平衡态的**全部信息**：
- ✓ 一阶导数

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \quad p = \left(\frac{\partial U}{\partial(-V)} \right)_S$$

- ✓ 二阶导数（偏导可交换顺序）

$$\left(\frac{\partial T}{\partial(-V)} \right)_S = \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V$$

• 1.2 熵作为热力学函数

a) 自变量

- 由简单系统的热力学基本方程可以得出：

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV$$

- 故可以将(U, V)当做熵作为热力学函数的自变量

b) 把S(U, V) 作为热力学函数，则它已经包含了热力学平衡态的全部信息：

- 一阶导数

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V \quad \frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U$$

✓ 单原子理想气体

$$S(N, V, U) = Nk \left[s_0(N_0, V_0, U_0) + \ln \left\{ \left(\frac{N_0}{N} \right)^{5/2} \left(\frac{U}{U_0} \right)^{3/2} \left(\frac{V}{V_0} \right) \right\} \right]$$

应用前面的关系可得：

$$\left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{N,V} = \frac{1}{T} = \frac{3}{2} Nk \frac{1}{U} \Rightarrow U = \frac{3}{2} NkT$$
$$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{N,U} = \frac{p}{T} = Nk \frac{1}{V} \Rightarrow pV = NkT$$

- ✓ 如果S不是以(U, V)为自变量，那么这个函数不能给出平衡态的**全部信息**。
- ✓ 如果S以(T, p)为自变量，必须结合内能的表达式以及物态方程，才能运用由热力学基本方程给出的偏导关系
- ✓ 同理，U必须以(S, V)为自变量 才能给出平衡态的**全部信息**。

- 1.2 熵作为热力学函数

- c) 孤立系统的熵增加原理为热力学平衡态提供了判据

- 运用热力学第二定律

$$\Delta S \geq \frac{1}{T} \Delta U - \frac{1}{T} \Delta W$$

- 孤立系统不等号右边两项均为零，平衡态熵最大

- ✓ 困难：对于非孤立系统，譬如系统与一恒温热源热接触，我们并不想将大热源的熵考虑进来，而且内能也不是一个容易控制的自变量，那我们所关心的系统的平衡态如何判断？

- ✓ 回答：我们可以将 $F(T, V) = U - TS$ 作为热力学函数！

• 1.3 自由能作为热力学函数

a) 定义

$$F = U - TS$$

b) F的微分

$$dF = dU - T dS - S dT = -S dT + p d(-V)$$

c) 把F(T, V) 作为热力学函数，则它已经包含了热力学平衡态的**全部信息**：

✓ 一阶导数

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \quad p = \left(\frac{\partial F}{\partial(-V)}\right)_T$$

✓ 二阶导数

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial S}{\partial(-V)}\right)_T$$

- 1.3 自由能作为热力学函数

d) 系统自由能的减少是在等温过程中系统对外所能作的最大功（最大功定理）

- 热二定律 $TdS \geq dU - \delta W$

- 等温过程 $\Rightarrow d(TS) \geq dU - \delta W$

$$-\delta W \leq -d(U - TS)$$

$$-\delta W(\text{对外做功}) \leq -dF(\text{自由能减小})$$

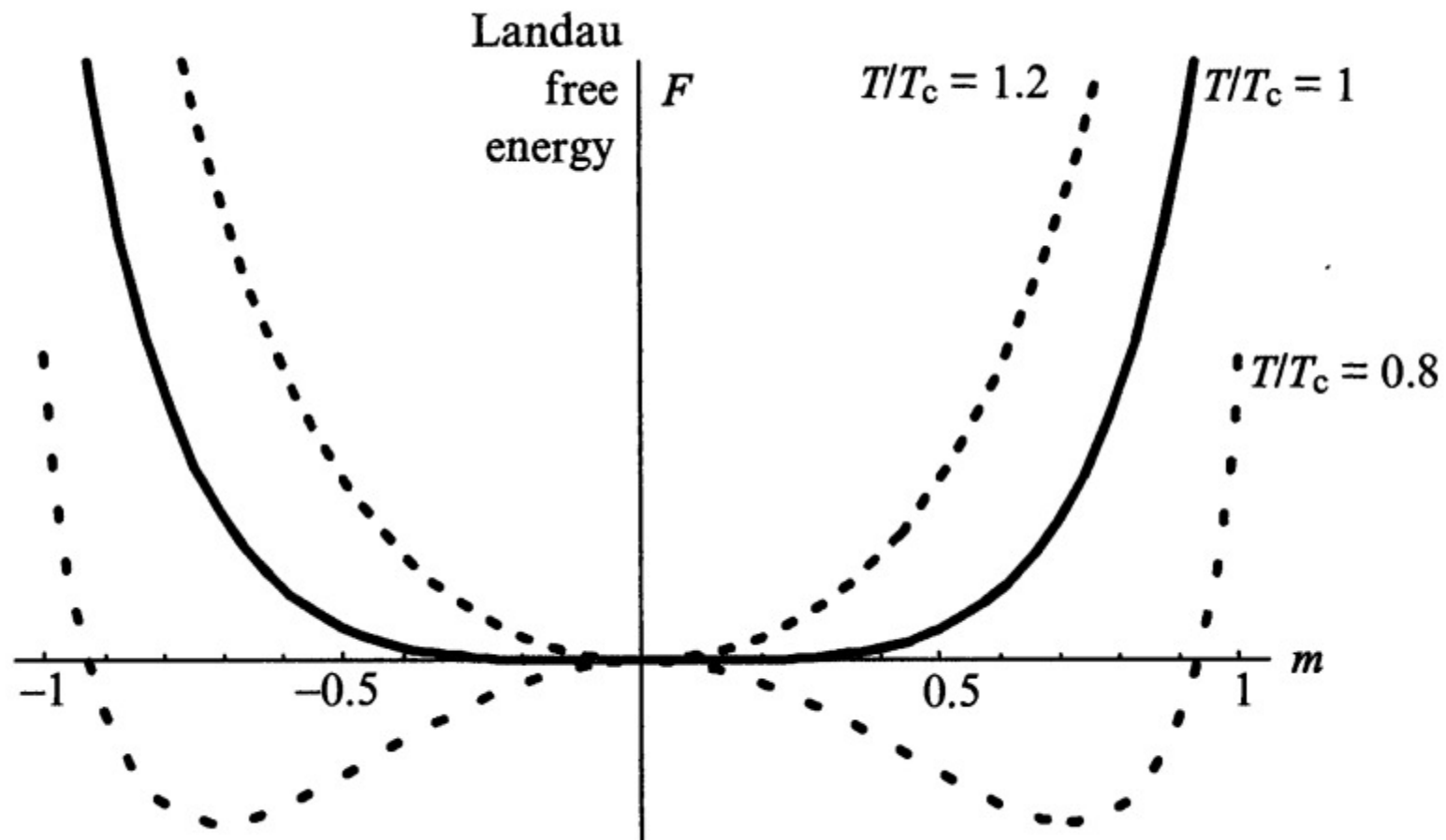
e) 对于给定(T, V)的系统，自由能最低是热力学平衡态的判据

- 上面公式给出 $dF \leq \delta W$

- 等容条件下做功为零（只有体积变化功的情况）
故

$$dF \leq 0$$

✓ 自由能的讨论1: 朗道连续相变理论



✓ 自由能的讨论2：内能和熵的竞争

- 由前面得到的关系

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V$$

- 等容条件下熵大意味着内能高，内能低意味着熵小
- 自由能 $F = U - TS$ 最小意味着内能尽可能小但同时熵尽可能大，两者是不能同时满足的，需有取舍
- ✓ 高温时：熵的影响大，系统偏向处于熵大的状态
- ✓ 低温时：内能的影响大，系统偏向处于内能低的状态
- ✓ 这解释了为什么绝大多数物质
高温时处于气态
低温时处于固态
中等温度处于液态

• 1.4 焓作为热力学函数

- 在化学反应中，对等压条件特别感兴趣，与在等温等容条件下引入自由能的动机相同，我们引入焓

a) 定义

$$H = U + pV$$

b) H的微分

$$dH = dU + p dV + V dp = T dS - (-V) dp$$

- ### c) 把H(S, p) 作为热力学函数，则它已经包含了热力学平衡态的全部信息：

✓ 一阶导数

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p, \quad -V = - \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S$$

✓ 二阶导数

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = - \left(\frac{\partial (-V)}{\partial S} \right)_p$$

- 1.4 焓作为热力学函数

d) 对于给定压强的系统，焓的增量等于系统的吸热

- 热一定律 $dU = \delta Q + pd(-V)$

- 等压过程 $dH = dU + pdV = (\delta Q)_p$

e) 对于给定(p, S)的系统，焓最低是热力学平衡态的判据

- 热二定律 $TdS \geq dU + pdV$

- 等压等熵 $dH \leq 0$

- 以上均未考虑除体积做功外的其他形式的功

• 1.5 吉布斯自由能作为热力学函数

- 与在等温等容条件下引入自由能的动机相同，我们关心等温等压的情况，所以引入吉布斯自由能

a) 定义

- $G = U + pV - TS$

b) G的微分

- $dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT = -SdT - (-V)dp$

- ### c) 把G(T, p) 作为热力学函数，则它已经包含了热力学平衡态的全部信息：

✓ 一阶导数

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \quad -V = -\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$$

✓ 二阶导数

$$\left(\frac{\partial(-V)}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$$

• 1.5 吉布斯自由能作为热力学函数

d) 系统吉布斯自由能的减少是在等温等压过程中除体积变化功外从系统所能获得的最大功（如电流做功）

• 热二定律 $TdS \geq dU - \delta W = dU - pd(-V) - \delta W_1$

• 过程等温等压 $-\delta W_1 \leq -d(U - TS - p(-V))$

$-\delta W_1$ (对外做的除体积功) $\leq -dG$ (吉布斯自由能减小)

e) 对于给定(T, p)的系统，吉布斯自由能最低是热力学平衡态的判据

• 上面公式给出：

$$dG \leq \delta W_1$$

• 若不考虑除体积变化功之外的功，则有

$$dG \leq 0$$

勒让德 (Legendre) 变换

函数

$$L = L(a_1, a_2, \dots, a_n)$$

它的全微分

$$dL = A_1 da_1 + A_2 da_2 + \dots + A_n da_n$$

定义新函数

$$\bar{L} = L - A_1 a_1$$

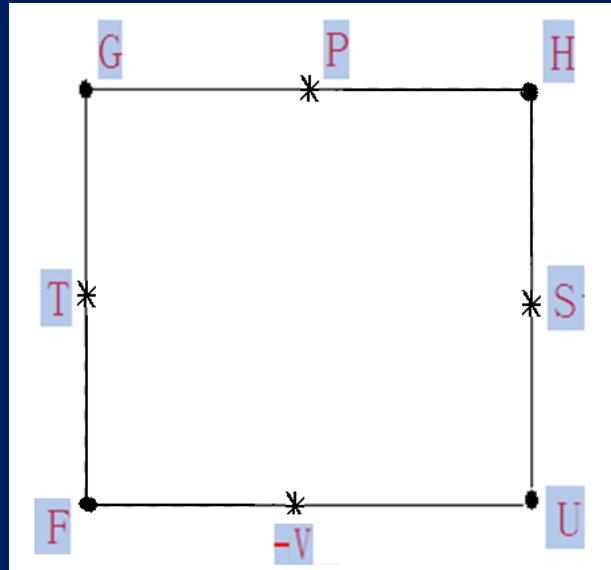
新函数的全微分为

$$\begin{aligned} d\bar{L} &= dL - A_1 da_1 - a_1 dA_1 \\ &= -a_1 dA_1 + A_2 da_2 + \dots + A_n da_n \end{aligned}$$

1.2 助记规则

引入助记规则来记各种关系式

(1) Good Physicists Have Studied Under Very Fine Teachers



(2) 顶角为函数 G , H , U , F

两对自变量 $\{p, (-V)\}$, $\{T, S\}$

(3) 函数以直接相连的两个变量为自变量

$G(T, p)$, $H(p, S)$, $U(S, V)$, $F(T, V)$

(4) 一阶关系

$$dG = -SdT - (-V)dp \quad dU = TdS + pd(-V)$$

$$dH = -(-V)dp + TdS \quad dF = -SdT + pd(-V)$$

✓ 对于等式右侧的每一项，广义位移为微分变量时系数为正，广义力为微分变量时系数为负

$$\Rightarrow T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{-V} = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p$$

$$p = \left(\frac{\partial U}{\partial (-V)} \right)_S = \left(\frac{\partial F}{\partial (-V)} \right)_T$$

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{-V}$$

$$-V = - \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S$$

✓ 对广义力求偏导加负号

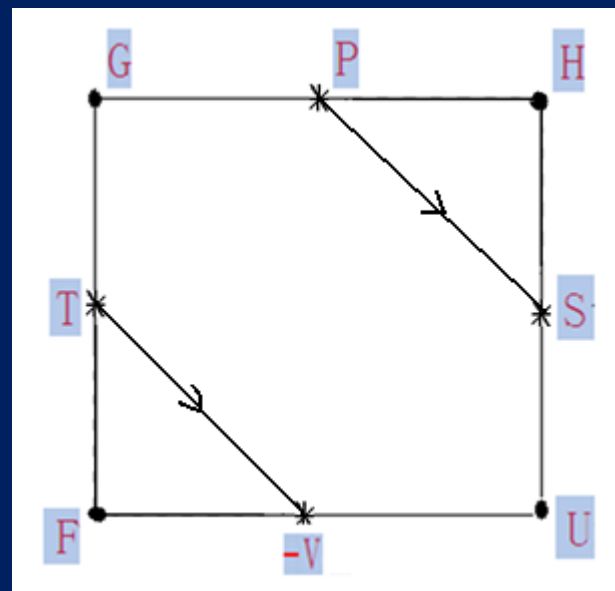
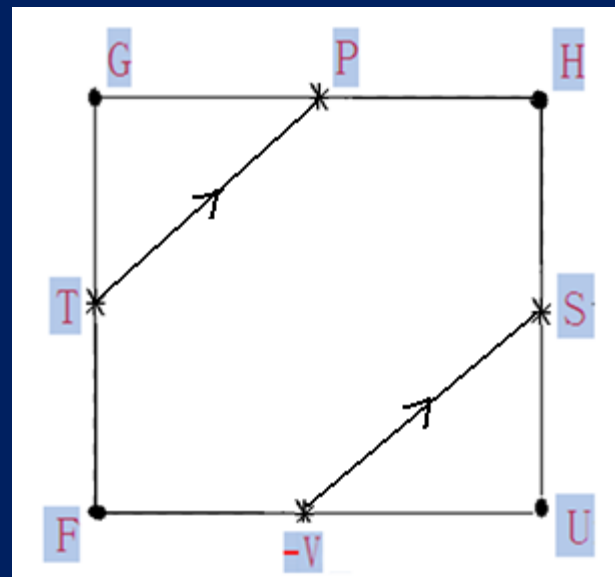
(5) 麦克斯韦关系 (二阶关系)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = -\left(\frac{\partial(-V)}{\partial S}\right)_P \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{-V} = -\left(\frac{\partial S}{\partial(-V)}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_{-V} = \left(\frac{\partial T}{\partial(-V)}\right)_S \quad \left(\frac{\partial(-V)}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$$

- ✓ 用两个不交叉且同向的箭头连接四个变量 (有四种组合)
- ✓ 相连的两个量在等式的同一边, 箭头所指的量在偏微分的分母上 (固定的量为分子的共偶)
- ✓ 等式两边都对广义力或都对广义位移求偏导时系数为正, 否则为负
- 两个有用的关系式

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \quad T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$



(6) 函数之间关系

$$dU = \sum_{i=0} y_i dx_i$$

经勒让德变换得到其它态函数的微分式

$$dU = TdS + pd(-V)$$

H 以 S, p 为自变量

$$dH = TdS + pd(-V) - d(p(-V)) = TdS - (-V)dp$$

$$d(H + p(-V)) = TdS + pd(-V) = dU$$

$$H = U - p(-V)$$

类似可以得到

$$F = U - TS \quad G = U - p(-V) - TS$$

$$\Rightarrow F = G + p(-V) \quad H = G + TS$$

2 热力学函数在简单系统的应用

函数的微分形式

$$dG = -SdT - (-V)dp$$

$$dH = -(-V)dp + TdS$$

$$dU = TdS + pd(-V)$$

$$dF = -SdT + pd(-V)$$

变量与函数的关系

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p \quad p = \left(\frac{\partial U}{\partial (-V)} \right)_S = \left(\frac{\partial F}{\partial (-V)} \right)_T$$

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad -V = - \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S$$

函数之间的关系

$$H = U - p(-V), F = U - TS$$

$$G = U - TS - p(-V), H = G + TS$$

麦克斯韦关系

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = -\left(\frac{\partial(-V)}{\partial S}\right)_p \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial S}{\partial(-V)}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial(-V)}\right)_S \quad \left(\frac{\partial(-V)}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$$

两个有用的关系式

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \quad T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

2.1 雅克比行列式(Jacobi Determinant)

若 $\{u,v\},\{x,y\}$ 是两组完备的独立变量, $u=u(x,y), v=v(x,y)$
将 $\{x,y\}$ 空间的区域 D 映射为 $\{u,v\}$ 空间的区域 D' , 则有微元等式

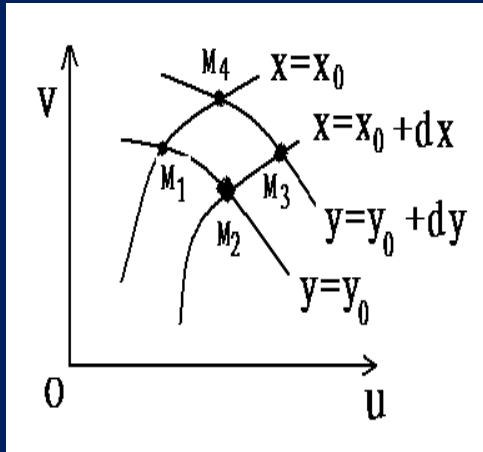
$$d\sigma = \left| \frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)} \right| dx dy.$$

$d\sigma$ 是区域 D' 的面积元素, $dx dy$ 是区域 D 的面积元素,
 $\left| \frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)} \right|$ 是变换的面积膨胀率, $\frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)}$ 被称作雅可

比行列式。

$$\frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x \\ \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_x \end{vmatrix} = \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_x - \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_y$$

Proof :



$$d\sigma = \left| \overrightarrow{M_1 M_2} \times \overrightarrow{M_1 M_4} \right|$$

$$\overrightarrow{M_1 M_2} = (u_2 - u_1, v_2 - v_1, 0) = \left(\left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_y dx, \left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)_y dx, 0 \right)$$

$$\overrightarrow{M_1 M_4} = (u_4 - u_1, v_4 - v_1, 0) = \left(\left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)_x dy, \left(\frac{\partial v}{\partial y} \right)_x dy, 0 \right)$$

$$\begin{aligned} d\sigma &= \left| \left(\left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_y dx, \left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)_y dx, 0 \right) \times \left(\left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)_x dy, \left(\frac{\partial v}{\partial y} \right)_x dy, 0 \right) \right| \\ &= \left| \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial v}{\partial y} \right)_x - \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)_x \left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)_y \right| dx dy \end{aligned}$$

$$\Rightarrow d\sigma = \left| \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} \right| dx dy$$

雅可比行列式的性质

$$\textcircled{1} \quad \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = - \frac{\partial(v, u)}{\partial(x, y)} = - \frac{\partial(u, v)}{\partial(y, x)}$$

$$\textcircled{2} \quad \frac{\partial(u, y)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(y, u)}{\partial(y, x)} = \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_y$$

$$\textcircled{3} \quad \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, s)} \frac{\partial(x, s)}{\partial(x, y)}$$

✓可直接将雅各比行列式代入进行验证

雅可比行列式的性质

$$\textcircled{4} \quad \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, s)} \cdot \frac{\partial(x', s')}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} \cdot \frac{\partial(x', s')}{\partial(x, s)}$$

✓利用性质（3）可验证（4）

$$\textcircled{5} \quad \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \frac{1}{\frac{\partial(x, y)}{\partial(u, v)}}$$

✓利用性质（3）（4）可验证（5）

2.2 麦氏关系的应用

已知物态方程 $f(T, p, V)=0$ 和某一比热容（由实验得到），求热力学函数。

- ✓ 在求得的热力学函数的基础上，可以求热力学系统的其它性质，如其它条件下的比热容。

- 能态方程及内能 $U(T,V)$
- 焓态方程及焓 $H(T,p)$
- 熵 $S(T,V)$
- 定压热容与定容热容 之差
- 热容与压缩系数的关系
- 定压热容与压强的关系、定容热容与体积的关系

● 能态方程及内能 $U(T,V)$

能态方程

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

$$U = U(T, V) \quad \Rightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad \textcircled{1}$$

$$\text{热力学基本方程:} \quad dU = TdS - pdV \quad \textcircled{2}$$

$$S = S(T, V) \quad \Rightarrow dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \quad \textcircled{3}$$

③ 代入 ② 得到

$$\begin{aligned} dU &= T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \right] - p dV \\ &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p \right] dV \end{aligned}$$

代入麦氏关系

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial(-V)} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

得到

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p$$

又
$$C_V \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$$

得到

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = C_V dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV$$

积分即可求得内能！

● 焓态方程及内能 $H(T,p)$

焓态方程 $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V$

$$H = H(T, p)$$

$$\Rightarrow dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp \quad \textcircled{1}$$

由热力学基本方程 $dH = TdS + Vdp$ $\textcircled{2}$

$$S = S(T, p)$$

$$\Rightarrow dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp \quad \textcircled{3}$$

③ 代入 ②

$$\begin{aligned}dH &= T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP \right] + V dP \\&= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T + V \right] dP\end{aligned}$$

代入麦氏关系

$$\left(\frac{\partial(-V)}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T$$

得到
$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + V$$

又 $C_p \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$

得到

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp = C_p dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp$$

积分即可求得焓！

$$C_V \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p$$

$$C_p \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + V$$

● 熵 $S(T,V)$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV$$

由 $C_V \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$

以及 $-\left(\frac{\partial S}{\partial(-V)} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$

得到 $dS = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV$

● 定压热容与定容热容之差

$$C_p - C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p - T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$$

$$S = S(T, V) = S(T, V(T, p))$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

$$C_p - C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

✓ 只与物态方程有关

理想气体:

$$C_p - C_V = nR$$

● 热容与压缩系数的关系

$$\kappa_s = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_s \quad \kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

$$\begin{aligned} \frac{\kappa_s}{\kappa_T} &= \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_s}{\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T} = \frac{\frac{\partial(V, S)}{\partial(p, S)} \frac{\partial(p, T)}{\partial(V, T)}}{\frac{\partial(V, S)}{\partial(p, S)} \frac{\partial(p, T)}{\partial(V, T)}} = \frac{\frac{\partial(V, S)}{\partial(p, S)} \frac{\partial(p, S)}{\partial(V, T)} \frac{\partial(p, T)}{\partial(p, S)}}{\frac{\partial(V, S)}{\partial(p, S)} \frac{\partial(p, S)}{\partial(V, T)} \frac{\partial(p, T)}{\partial(p, S)}} \\ &= \frac{\partial(V, S)}{\partial(V, T)} \frac{\partial(p, T)}{\partial(p, S)} \end{aligned}$$



$$\frac{\kappa_s}{\kappa_T} = \frac{T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V}{T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p} = \frac{C_V}{C_p}$$

● 定压热容与压强的关系、定容热容与体积的关系

任意体积下的定容热容量 $C_V(T, V)$ 或任意压强下的定压热容量 $C_p(T, p)$ 可表为 (习题)

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V \quad \left(\frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p$$

✓ 范氏气体的定容热容只与温度有关!

2.3 特性函数

如果适当选择独立变量（自然变量），则只要知道一个热力学函数，就可通过求偏导数而求得均匀系统的全部热力学函数，从而把均匀系统的平衡性质完全确定，这个热力学函数称为特性函数。

特性函数

内能 $U(S, V)$

焓 $H(S, p)$

熵 $S=S(U, V)$

自由能 $F(T, V)$

吉布斯 $G(T, p)$

应用最多

2.3.1 自由能作为特性函数

$$\text{已知: } F = F(T, V)$$

$$dF = -SdT - pdV$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$$

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \quad \text{——物态方程}$$

$$U = F + TS = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \quad \text{——吉布斯-亥姆霍兹方程}$$

$$H = U + pV$$

$$G = F + pV$$

.....

2.3.2 吉布斯函数作为特性函数

$$\text{已知: } G = G(T, p)$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \quad \text{——物态方程}$$

$$H = G + TS = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \quad \text{——吉布斯-亥姆霍兹方程}$$

$$F = G - pV$$

$$U = F + TS = G - pV + TS$$

.....

2.3.3 熵作为特性函数

已知: $S=S(U,V)$

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV$$

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V \quad \frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U$$

$$H = U + pV = U + \left[\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U \bigg/ \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V\right] \bullet V$$

$$F = U - TS = U - \left[1 / \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V \right] \bullet S$$

$$G = U - TS + pV$$

$$= U - \left[1 / \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V \right] \bullet S + \left[\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U / \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V \right] \bullet V$$

2.3.4 特性函数应用举例

例1 简单固体系统的热力学

$$V(T, p) = V_0(T_0, 0) \left[1 + \alpha(T - T_0) - \kappa p \right]$$

设 C_V 、 α 和 κ 均视为常量

$$U = \int \left\{ C_V dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV \right\} + U_0$$

$$S = \int \left[\frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV \right] + S_0$$

由物态方程 $\Rightarrow$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{\alpha}{\kappa} \quad T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p = \frac{1}{\kappa} \left(\frac{V}{V_0} + \alpha T_0 - 1 \right)$$



$$U = \int \left\{ C_V dT + \frac{1}{\kappa} \left(\frac{V}{V_0} + \alpha T_0 - 1 \right) dV \right\} + U_0$$

$$= C_V T + \frac{V_0}{2\kappa} \left(\frac{V}{V_0} + \alpha T_0 - 1 \right)^2 + U_0$$

$$S = \int \left[\frac{C_V}{T} dT + \frac{\alpha}{\kappa} dV \right] + S_0 = C_V \ln T + \frac{\alpha V}{\kappa} + S_0$$

$$F = U - TS$$

以 $F(T,V)$ 为特性函数去求其它物理量（见2.3.1节）

例2 范氏气体的内能、焓、熵、自由能、和吉布斯自由能

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

$$dU = C_V(T)dT + \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right]dV$$

$$= C_V(T)dT + \frac{n^2 a}{V^2}dV$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV = \frac{1}{T} \cdot T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV$$

$$= \frac{C_V(T)}{T} dT + \frac{nR}{V - nb} dV$$



$$U = \int_{T_0}^T C_V(T) dT - \frac{n^2 a}{V} + \frac{n^2 a}{V_0} + U_0$$

$$S = \int_{T_0}^T \frac{C_V(T)}{T} dT + nR \ln \frac{V - nb}{V_0 - nb} + S_0$$

$$F = U - TS$$

以F(T,V)为特性函数去求其它物理量（2.3.1节）

$a \rightarrow 0, b \rightarrow 0$ 得到理想气体

$$U = \int_{T_0}^T C_V dT + U_0$$

$$S = \int_{T_0}^T \frac{C_V}{T} dT + nR \ln \frac{V}{V_0} + S_0$$

$$F = U - TS = U_0 - nRT \ln \frac{V}{V_0} - TS_0 + \int_{T_0}^T C_V dT - T \int_{T_0}^T \frac{C_V}{T} dT$$

$$H = U + pV = \int_{T_0}^T C_V dT + U_0 + nRT$$

$$G = U - TS + pV$$

$$= U_0 - nRT \ln \frac{V}{V_0} - TS_0 + \int_{T_0}^T C_V dT - T \int_{T_0}^T \frac{C_V}{T} dT + nRT$$

✓ 思考:

有一个体积为 $2V$ 的绝热容器，被一个绝热壁隔成两个相等体积的左右两个空间A和B。它们分别装有 n 摩尔数的两种理想气体。求抽去中间绝热壁后，两种气体的总熵变。如果两个容器内的气体是一样的呢？

- ✓ 气体一样时，抽去绝热壁，总熵不变
- 经典物理 → 吉布斯佯谬；
- 量子统计：全同粒子的不可分辨性

3 热力学函数在其它系统的应用

3.1 简单表面系统的热力学

状态参量 $\left\{ \begin{array}{l} \text{温度 } T \\ \text{表面张力系数 } \sigma \\ \text{表面积 } A \end{array} \right.$

物态方程为三者的函数 $f(T, \sigma, A) = 0$

实验进一步指出: σ 只是 T 的函数, 与 A 无关

物态方程进一步简化为 $\sigma = \sigma(T)$

外界对表面系统做功：

$$\delta W_{\text{外}} = \sigma dA$$

比较理想气体： $\delta W_{\text{外}} = pd(-V)$

表面系统自由能的全微分为：

$$\begin{aligned} dF &= -SdT + \delta W_{\text{外}} \\ &= -SdT + \sigma dA \end{aligned}$$

$$\Rightarrow F = F(T, A)$$

$$\Rightarrow \sigma = \frac{\partial F}{\partial A}, \quad -S = \frac{\partial F}{\partial T}$$

$\because \sigma$ 与表面积 A 无关

$$\therefore F = \sigma A + F_0$$

当 $A \rightarrow 0$ ，应有 $F \rightarrow 0$

$$\therefore F_0 = 0$$

$\sigma(T)$ 即为物态方程，应通过**实验**测量得到具体形式

$$F = \sigma(T)A$$

$$\therefore S = -\frac{\partial F}{\partial T}$$

$$\therefore S = -\frac{\partial(\sigma A)}{\partial T} = -A \frac{\partial \sigma}{\partial T}$$

$$\text{由 } U = F + TS$$

$$U = A\sigma - TA \frac{\partial \sigma}{\partial T}$$

参照理想气体的热力学函数的定义：

$$\begin{cases} H = U - p(-V) \\ G = H - TS \end{cases}$$

$$\begin{cases} \sigma \leftrightarrow p \\ A \leftrightarrow -V \end{cases}$$

对表面系统：

$$H = U - \sigma A = A \left(\sigma - T \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right) - \sigma A = -AT \frac{\partial \sigma}{\partial T}$$

$$G = H - TS = -AT \frac{d\sigma}{dT} + AT \frac{d\sigma}{dT} = 0$$

3.2 辐射理论

3.2.1 平衡辐射

1、热辐射

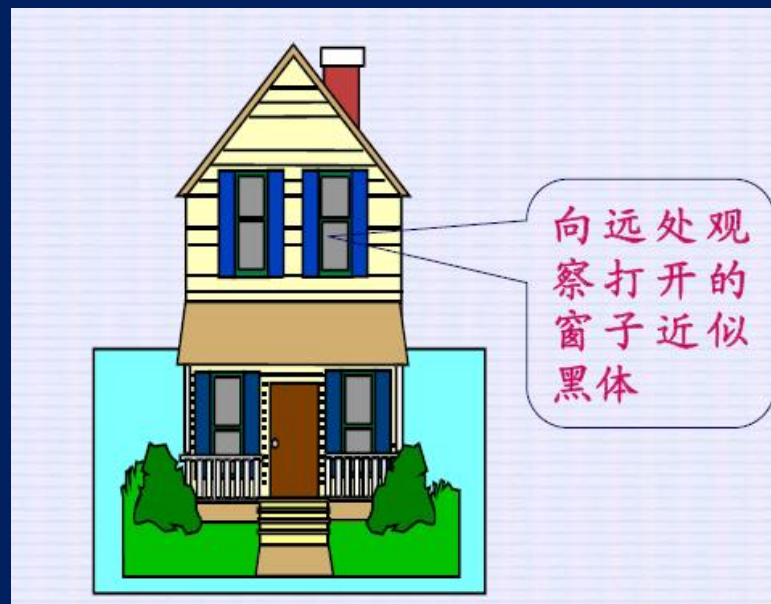
只要有温度的物体,都存在热辐射.一般而言,热辐射的**强度按频率的分布**与辐射体的**温度和性质**有关.

2、平衡辐射

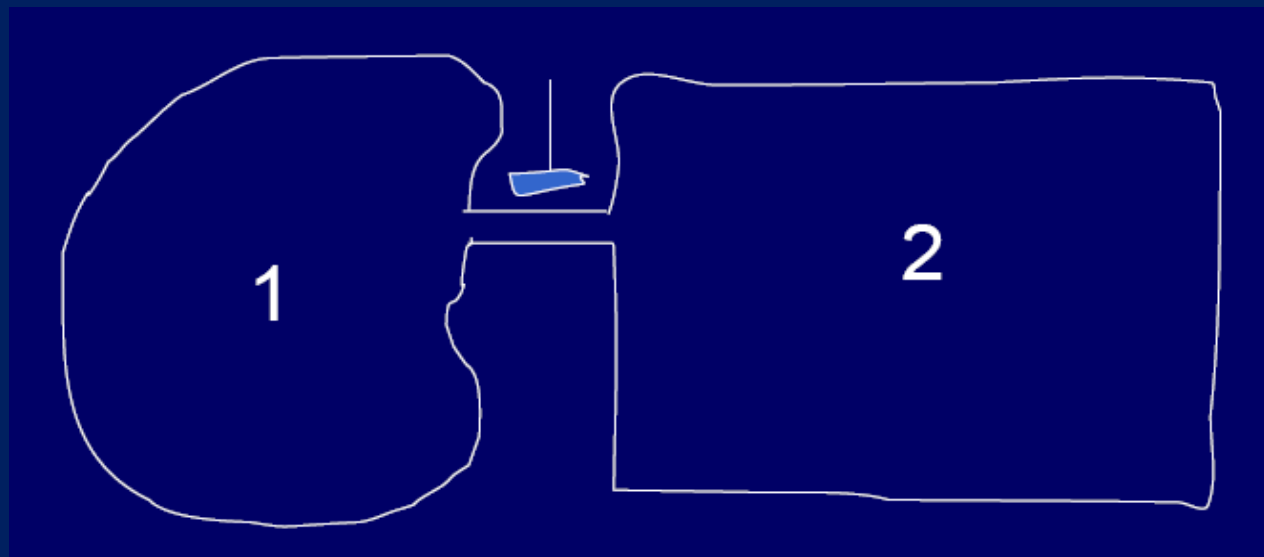
当辐射对电磁波的**吸收**和**辐射**达到**平衡**时,热辐射的特性将**只取决于温度**,与辐射体的其他特性无关.

3、黑体辐射

一个**封闭**的空腔,腔壁向空腔发射同时,吸收电磁波,在辐射平衡后,腔壁和空腔具有共同的温度。



* 分析:空腔辐射系统的内能密度.



设想:

空腔1,2达平衡后,根据温度的平衡定义,两者的温度相同.在两腔之间开一个小窗,置滤光片(只允许 $\omega \rightarrow \omega + d\omega$ 的光通过).

若腔1中的频率为 ω 的能量密度 u 高于腔2中的能量密度.则 $u_1(\omega, T) > u_2(\omega, T)$



能量从腔1流入腔2, 使腔1温度降低
腔2温度升高



可利用这个温度差获得有用的功
----- 违背热力学第二定律!

故在空腔辐射平衡后,必有

$$u_1(\omega, T) = u_2(\omega, T)$$

上述讨论中, ω 任意,所以对总能量密度

$$u_1(T) = u_2(T)$$

3.2.2 平衡辐射时的热力学函数

● 内能

辐射压强和辐射能量密度关系：

$$p = \frac{1}{3}u$$

{ 实验：1901年
理论：可由统计物理导出

空腔辐射

选取 T, V 为状态参量.

$$U = U(T, V)$$

平衡时密度均匀

$$U = u(T) \cdot V$$

代入能态关系：

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

$$\Rightarrow u(T) = \frac{T}{3} \frac{\partial u}{\partial T} - \frac{u}{3}$$

$$\Rightarrow T \frac{du}{dT} = 4u$$

$$\Rightarrow u = aT^4$$

其中a为积分常数！

熵

由热力学基本关系: $dU = TdS - pdV$

$$\Rightarrow dS = \frac{dU + pdV}{T}$$

$$\therefore \begin{cases} U = uV = aT^4V \\ p = \frac{1}{3}u = \frac{1}{3}aT^4 \end{cases}$$

$$\begin{aligned} \therefore dS &= \frac{1}{T} d(aT^4V) + \frac{1}{T} \frac{1}{3} aT^4 dV \\ &= \frac{a}{T} 4T^3VdT + aT^3dV + \frac{a}{3} T^3dV \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 dS &= 4aT^{-2}VdT + \frac{4a}{3}T^3dV \\
 &= \frac{4a}{3}d(T^3V)
 \end{aligned}$$

$$\Rightarrow S = \frac{4}{3}aVT^3 + S_0$$

当 $V=0$ 时，应有 $S=0$

$$\therefore S_0 = 0 \quad S = \frac{4}{3}aVT^3$$

对可逆绝热过程，熵不变，有 $T^3V = \text{const}$

吉布斯函数

$$G = H - TS = U + pV - TS$$

$$= aT^4V + \frac{1}{3}aT^4V - T\left(\frac{4}{3}aT^3V\right)$$

$$= 0$$

✓由统计物理分析可以导出上述结果。

3.2.3 Stefan-Boltzmann定律

1、 **绝对黑体**：某一物体,在任何温度下,都能将辐射于其上的任何频率的电磁波吸收,而无反射和透射,则称为绝对黑体。

近似黑体：开小孔的腔体

2、 **辐射通量密度**， **Stefan-Boltzmann定律**
通量密度 J :

单位时间里通过单位面积向一侧辐射能量

Stefan-Boltzmann定律:

$$J = \frac{1}{4}cu$$

证明:

$$J = \frac{1}{4}cu$$

➤ 各向同性辐射场中, 传播方向在立体角 $d\Omega = \sin\theta d\varphi d\theta$ 内的辐射能量密度:

$$\frac{u d\Omega}{4\pi} = \frac{u}{4\pi} \sin\theta d\varphi d\theta$$

➤ 单位时间内, 传播方向在立体角内 $d\Omega$, 通过 dA 向一侧辐射的能量:

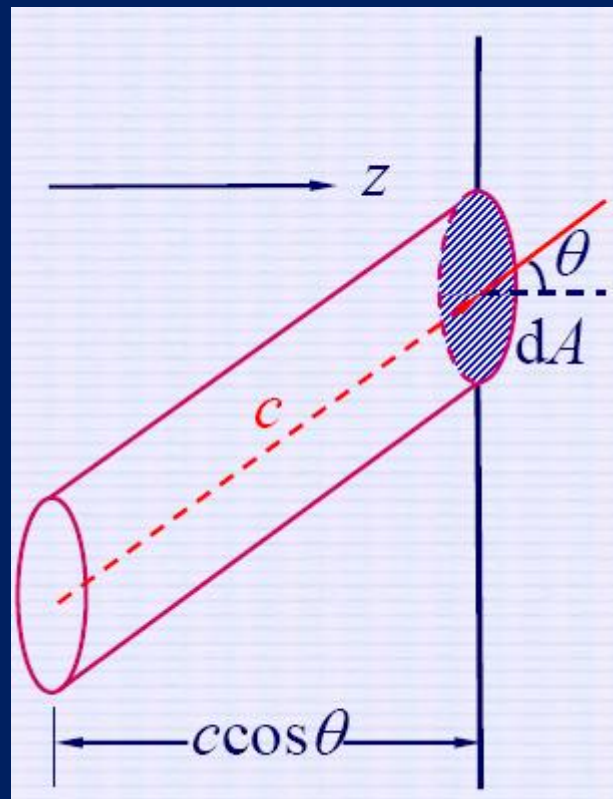
$$\frac{u d\Omega}{4\pi} c \cos\theta dA = \frac{cu}{4\pi} \cos\theta \sin\theta d\varphi d\theta dA$$

➤ 单位时间里通过 dA 向一侧辐射的总辐射能量:

$$J dA = \frac{cu dA}{4\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin\theta \cos\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = \frac{1}{4}cu dA$$

➤ 辐射通量密度:

$$J = \frac{1}{4}cu$$



3.3 磁介质的热力学

3.3.1 磁介质系统

状态参量

$$(\mathcal{H}, m, T) \quad (V \text{ 为常量})$$

状态方程

$$f(\mathcal{H}, m, T) = 0$$

顺磁质:

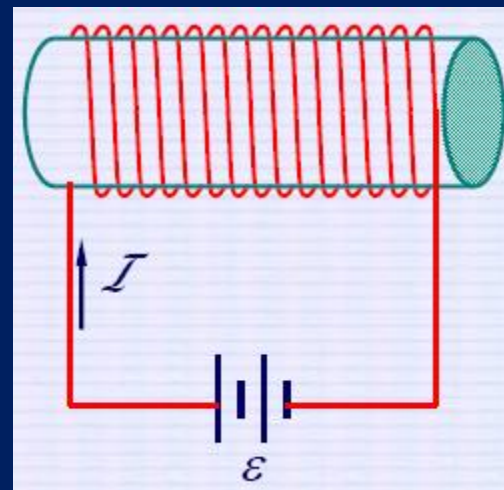
$$m = \frac{CV}{T} \mathcal{H}$$

做功

若热力学系统只包括磁介质而不包括磁场，且无体积变化，则

$$dW = \mu_0 V \mathcal{H} d\mathcal{M} = \mu_0 \mathcal{H} dm \quad (m = V\mathcal{M})$$

$$p \rightarrow \mu_0 \mathcal{H}, \quad -V \rightarrow m$$



3.3.2 磁介质系统热力学函数的全微分

热力学基本方程

$$dU = TdS + \mu_0 \mathcal{H} dm$$

焓的全微分

$$H = U - \mu_0 \mathcal{H} m$$

$$dH = TdS - \mu_0 m d\mathcal{H}$$

自由能的全微分

$$F = U - TS$$

$$dF = -SdT + \mu_0 \mathcal{H} dm$$

吉布斯函数的全微分

$$G = F - \mu_0 \mathcal{H} m = U - TS - \mu_0 \mathcal{H} m$$

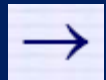
$$dG = -SdT - \mu_0 m d\mathcal{H}$$

3.3.3 磁介质的麦氏关系

$$p \rightarrow \mu_0 \mathcal{H}, \quad -V \rightarrow m$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = - \left(\frac{\partial (-V)}{\partial S} \right)_p \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = - \left(\frac{\partial S}{\partial (-V)} \right)_T$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_{-V} = \left(\frac{\partial T}{\partial (-V)} \right)_S \quad \left(\frac{\partial (-V)}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T$$



$$\left(\frac{\partial T}{\partial (\mu_0 H)} \right)_S = - \left(\frac{\partial m}{\partial S} \right)_H \quad \left(\frac{\partial (\mu_0 H)}{\partial T} \right)_m = - \left(\frac{\partial S}{\partial m} \right)_T$$

$$\left(\frac{\partial (\mu_0 H)}{\partial S} \right)_m = \left(\frac{\partial T}{\partial m} \right)_S \quad \left(\frac{\partial m}{\partial T} \right)_H = \left(\frac{\partial S}{\partial (\mu_0 H)} \right)_T$$

3.3.4 绝热去磁致冷

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = ?$$

$$f(\mathcal{H}, T, S) = 0 \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\mathcal{H}} \left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{H}}\right)_S \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial S}\right)_T = -1$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{H}}\right)_S = -\left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{H}}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{\mathcal{H}} = -\frac{\mu_0 T}{C_{\mathcal{H}}} \left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_{\mathcal{H}}$$

$$\left[C_{\mathcal{H}} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\mathcal{H}}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{H}}\right)_T = \mu_0 \left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_{\mathcal{H}} \right]$$

设磁介质满足居里定律：

$$m = \frac{CV}{T} \mathcal{H}$$

→

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{H}} \right)_S = \frac{CV}{C_{\mathcal{H}} T} \mu_0 \mathcal{H} > 0$$

即：

在绝热条件下减少磁场时，磁介质的温度将降低——绝热去磁致冷。

可获得1K以下的低温。

4 获得低温的方法

产生低温的意义:

低温技术在现代科学技术中有重要的应用。

获得低温的方法:

节流过程降温

绝热膨胀降温

绝热去磁降温

激光制冷

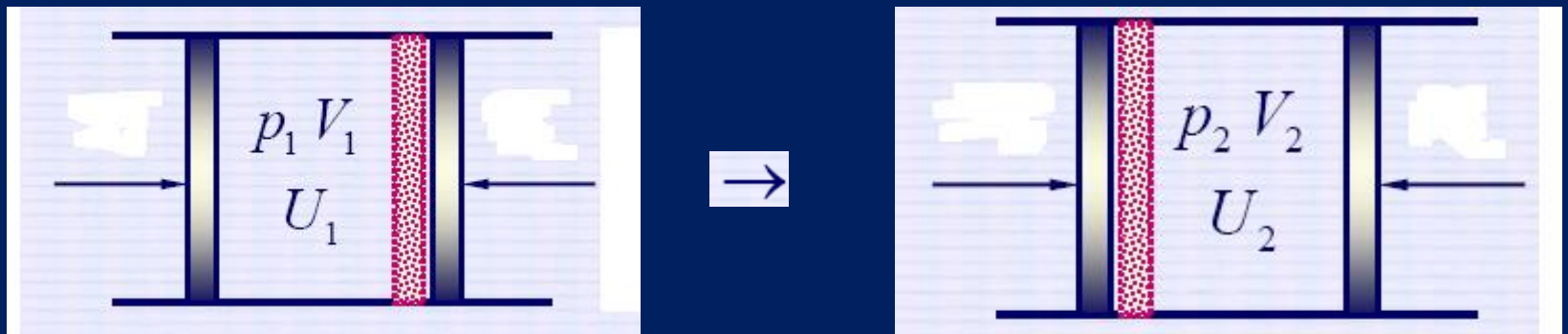
蒸发降温

.....

4.1 气体节流过程

4.1.1 焦—汤效应

1852年，焦耳和汤姆逊采用多孔塞过程一节流过程，使气体绝热地由高压 p_1 过渡到低压 p_2 ，并达到定常状态。测量气体在多孔塞两边的温度表明：在节流过程前后，气体的温度发生了变化。



4.1.2 节流过程的热力学分析

$$W = W_1 - W_2 = p_1 V_1 - p_2 V_2$$

$$Q = 0$$

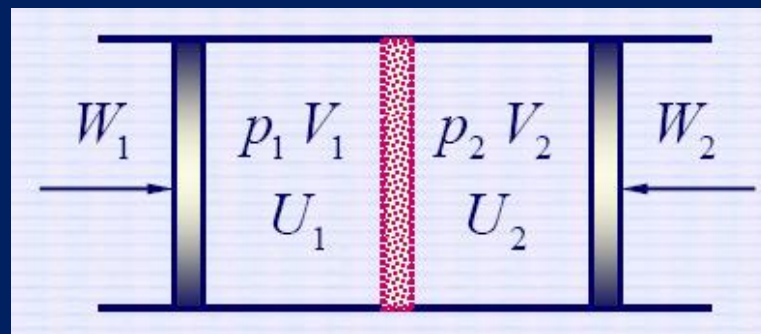
$$\Delta U = U_2 - U_1$$

$$U_2 - U_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2$$

$$U_2 + p_2 V_2 = U_1 + p_1 V_1$$

$$H_2 = H_1$$

——绝热节流过程为等焓变化过程



4.1.3 焦-汤系数与节流致冷

定义焦-汤系数:

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$$

焦-汤系数与物态方程与热容量的关系:

$$f(T, p, H) = 0 \rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H \left(\frac{\partial P}{\partial H} \right)_T \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = -1$$

$$\rightarrow \mu = - \left(\frac{\partial T}{\partial H} \right)_p \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T$$

$$= - \frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right]$$

$$= \frac{V}{C_p} (T\alpha - 1)$$

理想气体:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{T} \quad \rightarrow \mu = 0$$

——理想气体节流前后温度不变

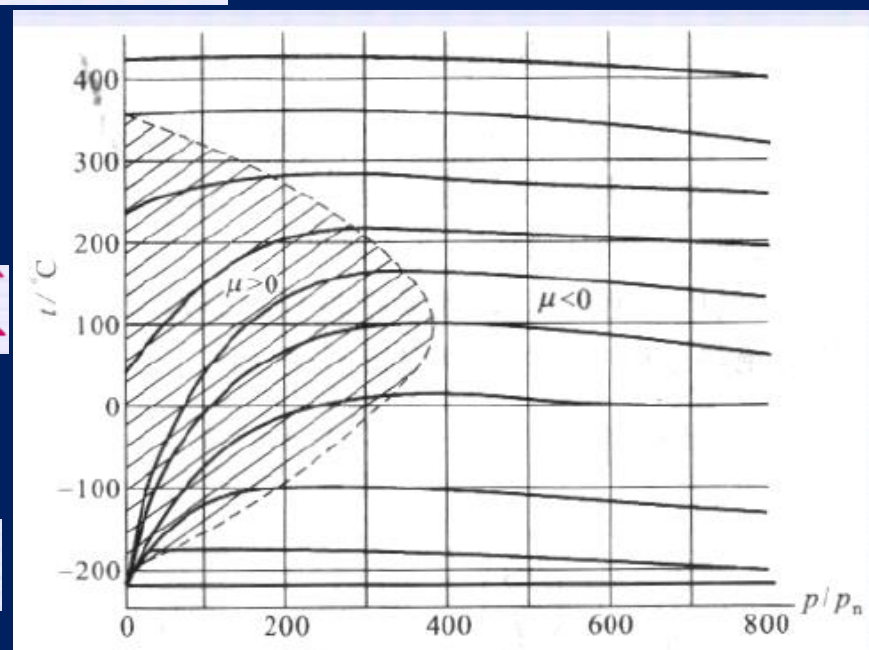
实际气体:

$$\alpha T < 1 \quad \rightarrow \mu < 0$$

——节流致温区

$$\alpha T > 1 \quad \rightarrow \mu > 0$$

——节流致冷区



结论: 在低温区, 通过节流减压可实现致冷。

4.1.4 节流致冷的优缺点

优点:

一定压强降落下，温度愈低获得的温度降落愈大

缺点:

气体的初始温度必须低于反转温度。可先绝热预冷，再节流冷却

例 讨论满足昂尼斯方程 (近似)

$$p = \frac{nRT}{V} \left[1 + \frac{n}{V} B(T) \right] \quad \left(\frac{n}{V} B(T) \ll 1 \right)$$

的实际气体的焦-汤系数。

解:

$$p = \frac{nRT}{V} \left[1 + \frac{n}{V} B(T) \right] \approx \frac{nRT}{V} \left[1 + \frac{p}{RT} B(T) \right] \rightarrow$$

$$V = n \left[\frac{RT}{p} + B(T) \right]$$

$\rightarrow$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{n}{V} \left(\frac{R}{p} + \frac{dB}{dT} \right)$$

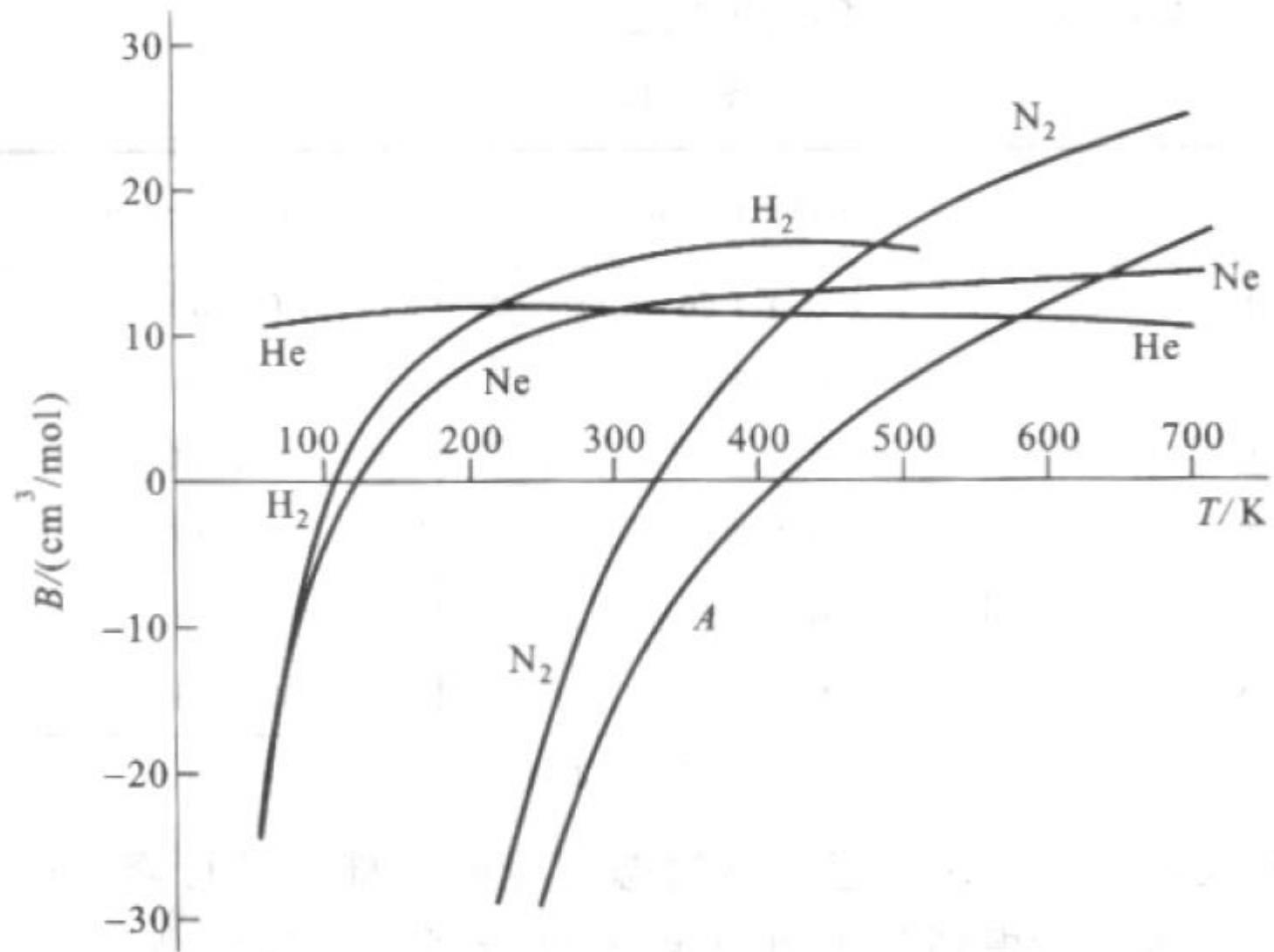
$$\mu = \frac{V}{C_p} (T\alpha - 1) = \frac{V}{C_p} \left(\frac{nRT}{pV} + \frac{nT}{V} \frac{dB}{dT} - 1 \right) \approx \frac{n}{C_p} \left(T \frac{dB}{dT} - B \right)$$

低温区:

$$B < 0, \frac{dB}{dT} > 0 \rightarrow \mu > 0$$

高温区:

$$B > 0, \text{当 } T \frac{dB}{dT} > B \text{ 时} \rightarrow \mu > 0$$



4.2 气体绝热膨胀致冷

$$\mu_s = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s = - \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_p \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = \frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{VT\alpha}{C_p}$$

——气体经绝热膨胀后温度降低。

优点: 不必先预冷

缺点: 膨胀机要移动, 温度愈低降温效应愈小.

4.3 绝热去磁致冷

基本原理

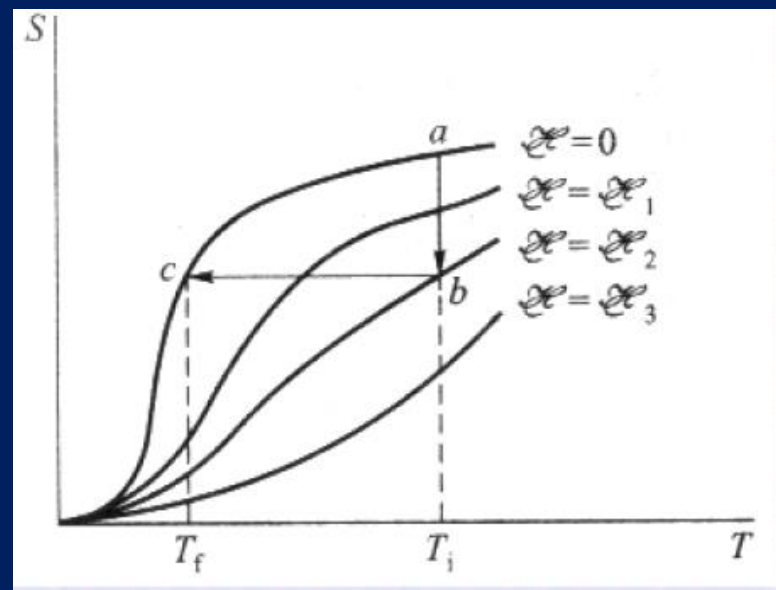
绝热过程中顺磁性固体的温度随磁场的减小而下降：

$$\mu_s = \left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{H}} \right)_S = \frac{CV}{C_{\mathcal{H}}T} \mu_0 \mathcal{H} > 0$$

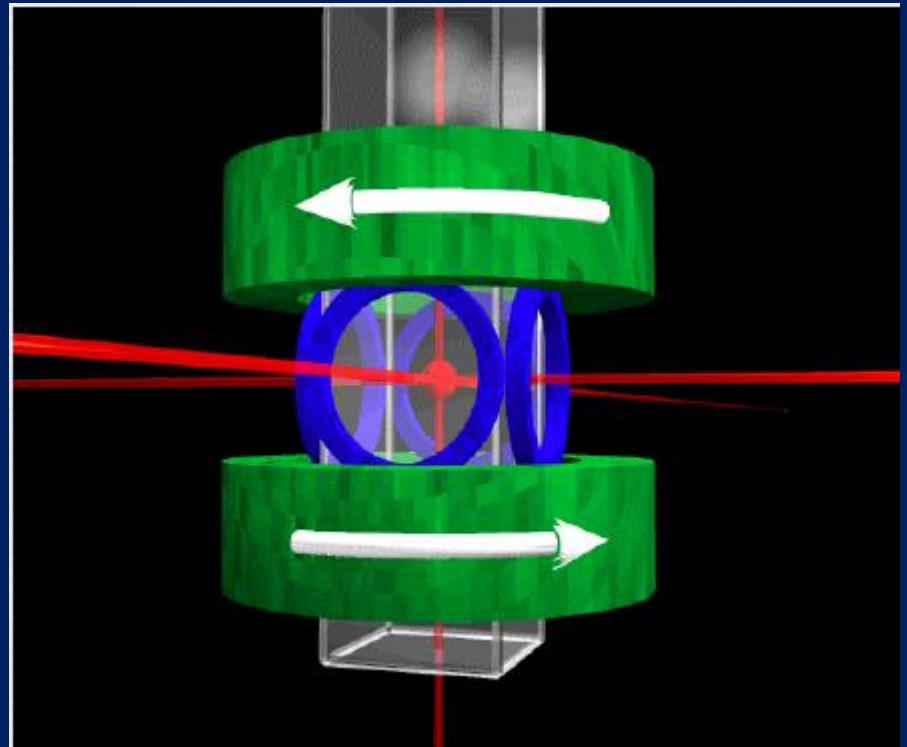
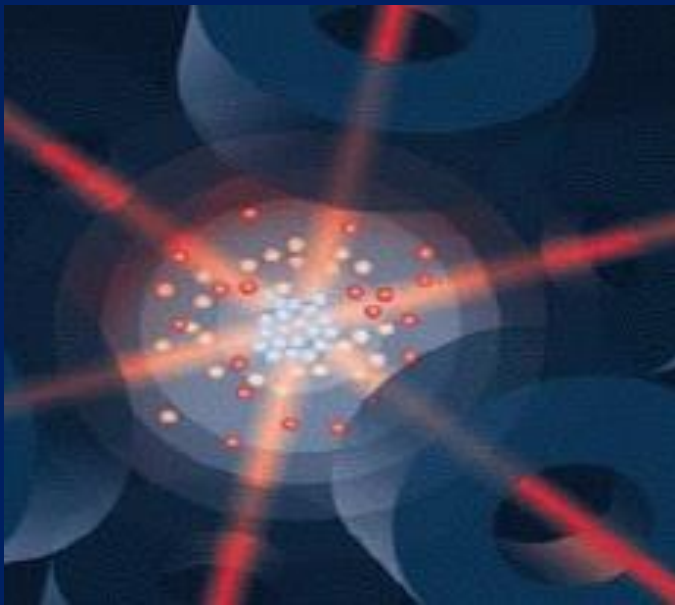
基本方法

(1) 等温磁化： $a \rightarrow b$

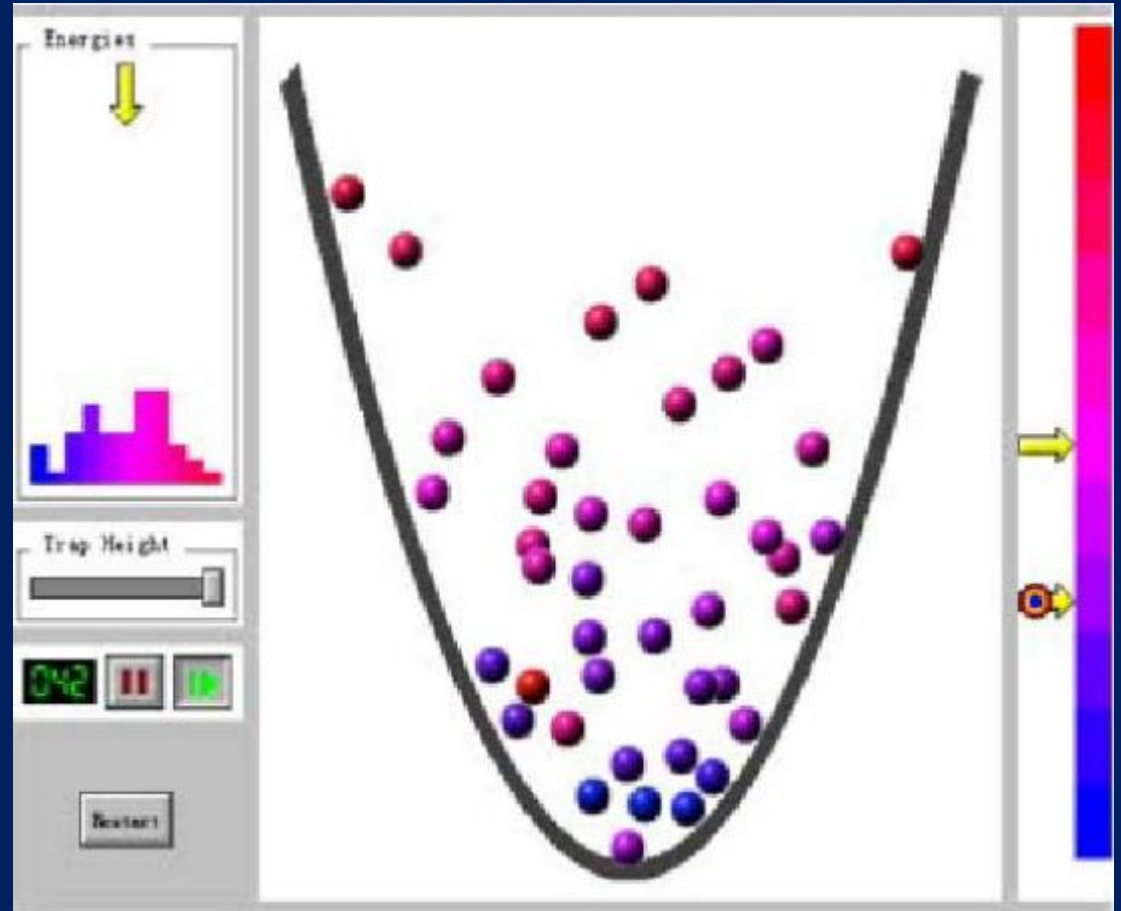
(2) 绝热去磁： $b \rightarrow c$



4.4 激光致冷



4.5 蒸发冷却



✓鼠标单击上图进入网页动画

4.6 获得低温的历史

- 1898年杜瓦实现H液化
- 1908年昂尼斯实现He液化
- 1934年卡皮查先绝热膨胀使He降温到反转温度以下，再通过节流过程使He液化，获得1K以下的低温。
- 1985年贝尔实验室的朱棣文小组用三对方向相反的激光束照射钠原子，6束激光交汇处的钠原子团被冷却，温度达到 $1\ \mu\text{K}$ 以下。

The Nobel Prize in Physics 1913



Heike Kamerlingh Onnes(1853-1936)

1913年诺贝尔物理学授予荷兰莱顿大学大卡末林-昂内斯(Heike Kamerlingh Onnes ,1853-1936), 以表彰他对低温物质特性的研究, 特别是这些研究导致 液氮的生产。

The Nobel Prize in Physics 1978



Pyotr L.Kapitsa Arno A.Penzias Robert W.Wilson

1978年诺贝尔物理学奖一半授予苏联莫斯科苏联科学家学院的卡皮查（Pyotr L.Kapitsa），以表彰他在低温物理学领域的基本发明和发现；另一半授予新泽西州霍姆德尔贝尔实验室德裔物理学家彭齐亚斯（Arno A.Penzias）和R.威尔逊（Robert W.Wilson），以表彰他们发现了宇宙背景微波辐射。

The Nobel Prize in Physics 1997



Steven Chu



**Claude Cohen-
Tannoudji**



William D. Phillips

"for development of methods to cool and trap atoms with laser light"

5 热力学第三定律

5.1 热力学第三定律的表述

热力学第三定律是在低温现象的研究中总结出来的一个“普遍”规律。1906年，能斯特在研究各种低温下化学反应的性质之后，总结出来的一个结论，也称为**能斯特定理**。表述为：

凝聚系统的熵在等温过程中的改变随着温度趋于零而趋于零，即

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

也称为**绝对零度不可达到原理**：不可能有有限的步骤使物体冷至绝对零度。

- ✓ 可以从前者推出后者，反过来不一定成立。
- ✓ 热力学第三定律是独立于第一及第二定律的。

5.2 绝对零温的熵是一个常量

以 (T, y) 描述热力学系统的状态参量，热力学第三定律也可以表述为

$$S(T \rightarrow 0, y_A) = S(T \rightarrow 0, y_B)$$

也就是说：当 $T \rightarrow 0$ 时，熵的值与状态参量无关。

5.3 系统在零温附近的性质

温度趋于零时熵的值与状态参量无关，例如

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = 0 \quad \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = 0$$

我们来运用上面的关系研究系统零温附近的性质

- 麦氏关系给出

$$\left(\frac{\partial(-V)}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial S}{\partial(-V)}\right)_T$$

因此

体胀系数: $\lim_{T \rightarrow 0} \alpha = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\lim_{T \rightarrow 0} \frac{1}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = 0$

压强系数: $\lim_{T \rightarrow 0} \beta = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{1}{p} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = 0$

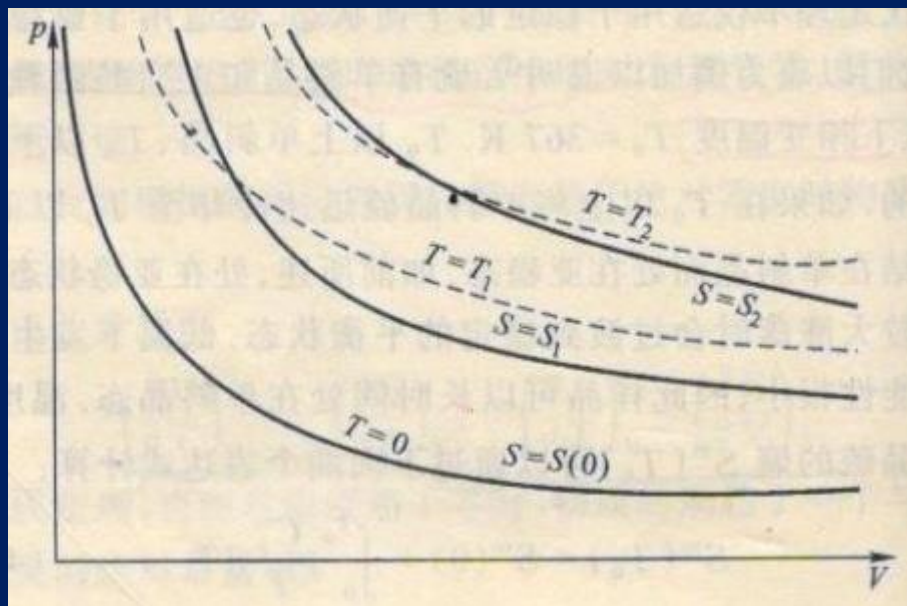
✓ 这一结果在铜、铝、银和其他一些固体上得到实验的证实

- 在 T 趋于零时热容量趋于零

$$C_y = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_y = \left(\frac{\partial S}{\partial \ln T}\right)_y$$

S有限, 且 $\ln T$ 趋于无穷, 故 C 趋于 0

5.4 能氏定理→绝对零度不可到达



根据能氏定理， $T=0$ 的等温线和 $S=S(0)$ 的等熵线是重合的。由于等熵线(绝热线)不相交，不可能通过可逆绝热过程（等熵过程）使一个物体从 T 不为零的状态变到 $T=0$ 的状态，如图所示。

5.5 零温下绝对熵的几点讨论

1. 系统处于基态，绝对熵正比于基态数目的对数。

$$S = k \ln W$$

- 零温时系统处于基态， W 是基态简并度。

- 基态非简并时， $W=1$ ， $\ln W=0$ ， $S=0$ ，
如晶格结构、量子气体等满足此条件。

- 基态简并时，熵不等于零

但是，熵是广延量，热力学极限下熵密度趋于零

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{S}{N} = k \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\ln W}{N} = 0$$

- 最后一个等式成立的条件（即 W 的增速慢于 e^N ）详见下面文章：
A.J Leggett, On the minimum entropy of a large system at low temperatures
Ann. Phys. N. Y. **72**(1972) 80-106

5.5 零温下绝对熵的几点讨论

2. 零温下熵是常数但不一定为零

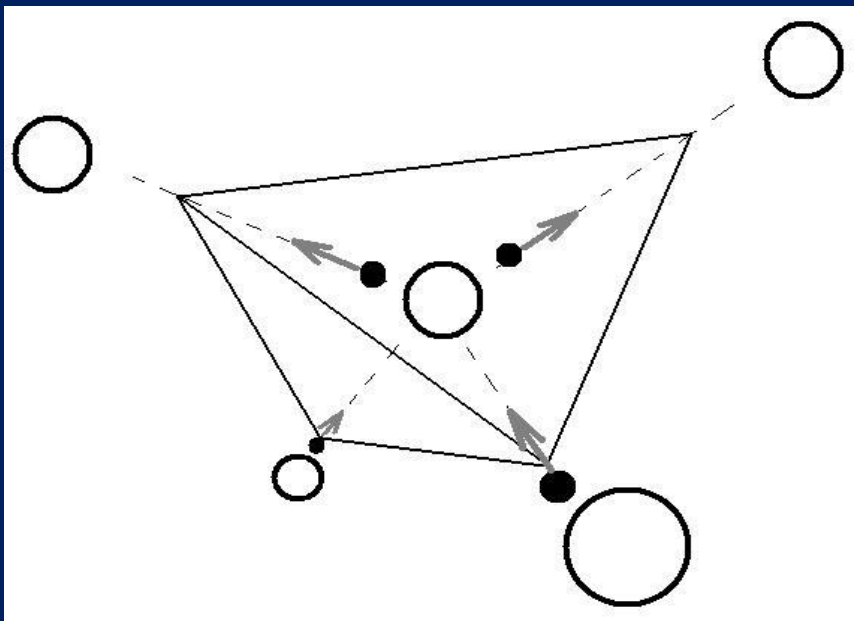
存在几何阻挫的系统：

绝对零度熵为零的归纳中并没有考虑到**拓扑的简并度**。

- a) 在**分数霍尔效应**中存在**依赖拓扑结构的基态简并** (topology-dependent ground state degeneracy)。
- b) **冰和自旋冰**（见下一页）

• 例子: 冰和自旋冰

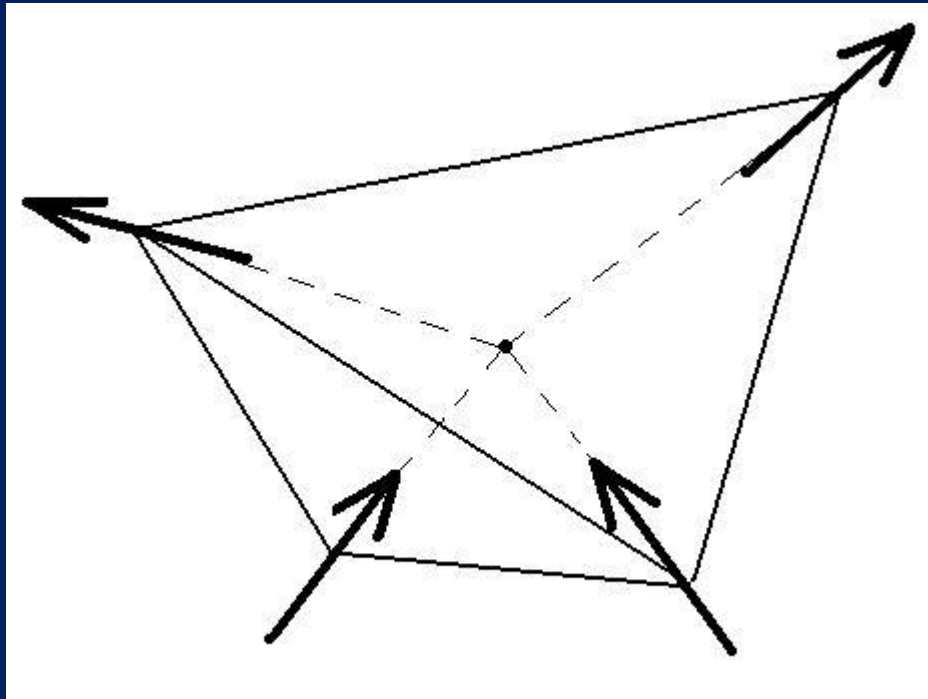
1935年, Linus Pauling就在JACS上发表文章指出, 即使在绝对零度时, 冰(水的固相)的结构也存在一些自由度。



左图: 冰中的
氢原子(黑圈)和
氧原子(白圈)的
构形

每个水分子有“两出两进”, 而有四个最近邻水分子, 即有四个可选方向, 所以“两出两进”在四个可选方向里的排布并不唯一, 导致了冰的熵不可能减少到 0。

自旋冰(spin ice)也可以形成类似冰的“两出两进”结构，如图。其熵在绝对零度下也是大于0的。



自旋冰的自旋(黑色箭头)构形