

理想气体与热力学第三定律不相容

严子浚

(厦门大学 物理系, 福建 厦门 361005)

摘要: 指出经典理想气体与热力学第三定律是不相容的, 并作了一些讨论.

关键词: 理想气体; 热力学第三定律; 玻-马定律; 焦耳定律

中图分类号: O 414.1 文献标识码: A 文章编号: 1000-0712(2004)07-0022-01

本文讨论的理想气体, 指的是满足玻意耳-马略特定律、焦耳定律和阿伏加德罗定律的气体, 其物态方程(考虑 1 mol 气体)可表为

$$pV = R\Theta \quad (1)$$

其中 p 、 V 和 Θ 分别为气体的压强、体积和热力学温度, 而 R 为摩尔气体常数(即普适气体常量). 这种气体也叫经典理想气体, 它不同于量子理想气体, 与热力学第三定律不相容. 而在热力学教学中, 常有学生对此有所误解, 认为两者是相容的, 同时有些热力学爱好者对此也未加注意. 为此, 本文作些讨论, 主要从气体的熵和热容两个方面来阐明理想气体与热力学第三定律是不相容的, 并简述其原因.

1) 根据热力学第三定律, 当 $\Theta \rightarrow 0$ 时, 系统在等温过程中的熵变为

$$\lim_{\Theta \rightarrow 0} (\Delta S)_{\Theta} = 0 \quad (2)$$

而根据式(1), 理想气体在等温过程中体积由 V_1 变到 V_2 时的熵变为

$$(\Delta S)_{\Theta} = \int_{V_1}^{V_2} R \frac{dV}{V} = R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (3)$$

式(3)表明, 理想气体在等温过程中的熵变与该过程的温度无关, 而只是气体初态和终态体积的函数. 因此, 当 $\Theta \rightarrow 0$ 时, 气体的熵变仍由式(3)所表示, 即有

$$\lim_{\Theta \rightarrow 0} (\Delta S)_{\Theta} = R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (4)$$

显然, 式(4)与式(2)是不同的, 除非 $V_1 \rightarrow \infty$, $V_2 \rightarrow \infty$. 这清楚地表明了理想气体与热力学第三定律是不相容的.

2) 由式(1)可得理想气体的摩尔定压热容 C_p 与摩尔定容热容 C_v 之差

$$C_p - C_v = R \quad (5)$$

为一常量, 与温度无关. 而按热力学第三定律, 当 Θ

$\rightarrow 0$ 时, 气体的 C_p 和 C_v 都要趋于零^[1], 即

$$\lim_{\Theta \rightarrow 0} C_p = 0, \quad \lim_{\Theta \rightarrow 0} C_v = 0 \quad (6)$$

从而有

$$\lim_{\Theta \rightarrow 0} (C_p - C_v) = 0 \quad (7)$$

显然, 不能由式(5)得到式(7). 这再次表明了理想气体与热力学第三定律是不相容的.

其实, 并不难理解为什么经典理想气体与热力学第三定律不相容. 因为热力学第三定律是量子效应在宏观上的一种表现, 因而它能揭示出气体在低温下的简并性, 而满足物态方程式(1)的经典理想气体, 忽略了量子效应, 未能反映出气体的简并性. 这在低温下显得更为突出, 因而当 $\Theta \rightarrow 0$ 时, 就不可避免地要出现种种较为显著的偏离. 例如, 由于简并费米气体的能级结构不能忽略, 且受泡利原理的限制, 而能级结构的情况又与气体的体积有关, 则必然导致低温下气体的内能和焓与体积紧密相关(如 0 K 时自由电子气体的内能 $U = \frac{3}{5} N \left[\frac{\hbar^2}{2m} \right] \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{2/3}$ 就与体积有关), 从而出现了与焦耳定律较显著的偏离. 一些学者对量子理想气体的焦耳-汤姆孙系数所作的计算^[2], 证明了这一结论.

总之, 满足式(1)的经典理想气体概念, 只能在温度不太低, 密度不太大, 即 $\frac{N}{V} \left[\frac{2\pi \hbar^2}{mkT} \right]^{3/2} \ll 1$, 而量子效应可忽略, 简并现象不显著时适用. 而在低温下必须考虑热力学第三定律的影响时, 就应该由量子理想气体所取代.

参考文献:

[1] 熊吟涛. 热力学[M]. 第 3 版. 北京: 人民教育出版社,

(下转 44 页)

剪断前那一瞬间的角动量(因为一瞬间外力矩的冲量矩为零),前面已给出细丝线剪断前那一瞬间的球杆系统角动量的大小

$$L_0 = 2l^2 m \omega \sin \theta$$

而细丝线剪断后球杆系统角动量的大小为

$$L_0 = 2lmv = 2l^2 m \Omega$$

所以有

$$2l^2 m \Omega = 2l^2 m \omega \sin \theta$$

故有

$$\Omega = \omega \sin \theta$$

显然,细丝线剪断前后球杆系统转动的角速度,不仅方向发生了突变,而且大小也发生了突变.由此可见,球杆系统在细丝线拉拽下以倾斜姿态绕竖直轴的转动,实质上是它在细丝线拉力 F 对其质心 O 点力矩的作用下的角动量的进动.当拉力突然消失时,引起进动的力矩也随之突然消失,进动中止,角动量即以其在拉力突然消失时刻的状态(大小、方向)保持守恒.这就是对第二步实验现象的解释.

5 实验效果简介

本实验仪结构简单,操作方便,反映的物理规律

深刻,富有启发性.课上可先让学生预想实验现象,再以实验检验他们的理解是否正确.在大学物理讨论课上以此方式进行提问,学生们都跃跃欲试,课堂气氛异常活跃.同学们几乎都能够回答第一步的问题,但第二步的问题就不那么简单了,大家进行了争论,各有自己支持的结论.最后,通过演示实验来判断哪一种理解是正确的.实践表明,第二步实验理解正确者的比率约占总数的 3%,绝大多数人未能正确理解.但正因如此,才会给他们留下更深的印象,从中得到更深的启发,待弄清道理以后,他们会有更大的收获.本实验已引起了广大师生们的兴趣.

参考文献:

- [1] Targ S. Theoretical Mechanics [M]. Second Edition. Moscow: Mir Publishers, 1976. 233 ~ 238.
- [2] 张三慧. 大学物理学 力学 [M]. 北京: 清华大学出版社, 2000. 250 ~ 279.
- [3] 赵凯华, 罗蔚茵. 新概念物理学 力学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1995. 135 ~ 202.
- [4] 王秉超. 普通物理演示实验新编 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1997. 141 ~ 143.

A new instrument demonstrating the conservation of angular momentum

LU Jun-ling, WANG Rong-bao

(Department of Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: A new instrument is reported, which demonstrates the conservation of angular momentum by removing the source to stop precession. Its construction is simple, however, it shows the physics principle deeply, and interests the teachers and students.

Key words: angular momentum; precession; physics demonstration experiment

(上接 22 页)

1979. 203.

tum ideal gas [J]. Applied Energy, 2001, 70: 49.

[2] Hasan S, Sisman A. Joule-Thomson coefficients of quan-

The ideal gas and the third law of thermodynamics are incompatible

YAN Zi-jun

(Department of Physics, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: It is pointed out that the classical ideal gas is incompatible with the third law of thermodynamics and some discussions are done.

Key words: ideal gas; third law of thermodynamics; Boyle-Mariotte law; Joule law