

## 能斯特公式和零点热

王 远<sup>1,2</sup> 李海东<sup>1</sup> 陈金灿<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> 河南工程学院理学院, 河南 郑州 451191; <sup>2</sup> 厦门大学物理系, 福建 厦门 361005)

**摘 要** 本文应用能斯特公式阐明当温度等于绝对零度时, 热力学系统进行的所有过程都是可逆等温的, 与可逆绝热过程重合, 不存在零点热, 解决了教科书和文献中提出但没有回答的问题。对于不满足能斯特方程的热力学系统, 是否存在零点热有待于进一步研究。

**关键词** 能斯特公式; 绝对零度; 可逆等温; 可逆绝热; 零点热

## NERNST EQUATION AND ZERO-POINT HEAT

WANG Yuan<sup>1,2</sup> LI Haidong<sup>1</sup> CHEN Jincan<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> College of Science, Henan University of Engineering, Zhengzhou, Henan 451191;

<sup>2</sup> Department of Physics, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005)

**Abstract** In this paper, the Nernst equation is applied to illustrate that when the temperature is equal to absolute zero, all the processes of a thermodynamic system are reversible and isothermal, overlapping with reversible adiabatic processes, and there is no zero-point heat. This solves the problem raised in textbooks and literature but not answered. For the thermodynamic system that does not satisfy the Nernst equation, further research is needed to determine whether there is zero-point heat.

**Key words** Nernst equation; absolute zero temperature; reversible isotherm; reversible adiabatic; zero-point heat

热力学系统存在零点内能是物理界的共识, 而是否存在零点热却是一个热议的问题。即使一些教科书<sup>[1,2]</sup>和文献[3]定义了零点热, 却没有作具体的分析和讨论。大家知道, 在  $T=0$  时热力学系统的许多性能可由能斯特公式导出<sup>[1,2,4-9]</sup>。例如, 由能斯特公式可推出定容热容量、定压热容量、膨胀系数、压强系数均等于零。不过, 人们对  $T=0$  时热力学系统的不少性能还不了解或了解不够, 例如,  $T=0$  时热力学系统与环境是否有交换热量, 即零点热<sup>[3]</sup>是否存在? 这个问题是否也

可由能斯特公式给出答案? 这是人们关注的问题。甚至有学者认为, 引入零点热不是对一个已知问题的新理解, 而是一个新的科研课题<sup>[10]</sup>。

在能斯特之前, 许多化学家研究低温化学反应, 在等温等压下测试  $\Delta G$  和  $\Delta H$ , 发现两者随着温度的降低越来越接近。当温度外推到绝对零度时<sup>[7-9,11]</sup>, 应有  $(\Delta G)_0 = (\Delta H)_0$ , 但从未指出  $(\Delta H)_0$  等于多少。

对于一个热力学系统, 在任一过程中内能的变化为

收稿日期: 2023-06-12; 网络首发日期: 2023-10-31

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(12075197), 河南省科技攻关项目(222102240004), 河南工程学院教育教学改革研究项目(2021JYZD003)。

作者简介: 王远, 河南工程学院理学院副教授。

通信作者: 陈金灿, 厦门大学物理系教授, jcchen@xmu.edu.cn。

引文格式: 王远, 李海东, 陈金灿. 能斯特公式和零点热[J]. 物理与工程, 2024, 34(3): 33-35.

Cite this article: WANG Y, LI H D, CHEN J C. Nernst equation and zero-point heat[J]. Physics and Engineering, 2024, 34(3): 33-35. (in Chinese)

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W \quad (1)$$

其中,  $\Delta Q$  和  $\Delta W$  分别为系统吸收的热量和外界对系统所做的功。当系统只有包含体变功时, 系统的焓和吉布斯函数的变化分别为

$$\Delta H = \Delta Q + V\Delta P \quad (2)$$

和

$$\Delta G = \Delta Q - T\Delta S - S\Delta T + V\Delta P \quad (3)$$

其中,  $T$ 、 $S$ 、 $P$  和  $V$  分别为系统的温度、熵、压强和体积。在等温等压过程中, 由式(2)和式(3)可得

$$\Delta H = \Delta Q \quad (4)$$

和

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (5)$$

利用  $\Delta G$  和  $\Delta H$  的实验数据和式(5), 可用不同方法<sup>[1,2,7-9, 11, 12]</sup>得到教科书中的能斯特公式

$$\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S)_T = 0 \quad (6)$$

由式(6)可清楚看出, 当  $T=0$  时, 热力学系统进行的所有过程都是等温过程, 一旦出现非等温过程, 热力学系统就离开  $T=0$  的状态。在热力学教科书中, 对于能斯特公式适用于什么过程有 2 种不同的观点, 其中一种观点<sup>[1,4,5]</sup>认为能斯特公式适用于可逆等温过程, 另一种观点<sup>[2,7,13,14]</sup>认为能斯特公式适用于等温过程, 但没有明确指出是否适用于不可逆等温过程。教科书<sup>[4,7]</sup>进一步指出, 满足能斯特公式的热力学系统在  $T=0$  时所进行的等温过程与可逆绝热过程重合, 系统与环境间无热交换; 等温过程都是可逆的, 因为一个不可逆过程不可能完全与一个可逆过程重合。因此, 式(6)所包含的物理内容可表述为热力学系统的熵在可逆等温过程中的改变随绝对温度趋于零。

在教科书<sup>[1,2,8]</sup>中, 通常定义等温等压过程中的化学亲和势和所放出的热量分别为

$$A = -\Delta G \quad (7)$$

和

$$Q = -\Delta H \quad (8)$$

其中,  $Q$  习惯上被称为反应热。当  $T>0$  时, 由式(7)可知  $A>0$ , 因为在等温等压下系统中发生的不可逆过程, 总是朝着吉布斯函数减少的方向进行<sup>[7]</sup>, 即  $\Delta G<0$ ; 由式(4)和式(8)可知,  $Q=-\Delta Q$ 。  $Q>0$  是较常见的<sup>[1,2]</sup>, 但这并不意味着不存在  $Q<0$  的情况。

当  $T=0$  时, 由式(7)和式(8)可得

$$(\Delta G)_0 = (\Delta H)_0 = -Q_0 = -A_0 \quad (9)$$

其中,  $Q_0$  也被称为零点热<sup>[3]</sup>。然而, 无论在教科

书<sup>[1,2,4,8,11]</sup>还是在文献[3]中都没有明确算出零点热。

应用能斯特公式, 由式(4)和式(9)可得

$$-Q_0 = (\Delta H)_0 = \lim_{T \rightarrow 0} (\Delta Q) = \lim_{T \rightarrow 0} (T\Delta S)_T = 0 \quad (10)$$

可见  $(\Delta H)_0=0$ ,  $Q_0=0$ 。至此, 回答了教科书和文献中提出但没有回答的问题, 即满足能斯特公式的热力学系统在  $T=0$  时不存在零点热。这表明零点热是由热力学系统在  $T=0$  时的性质所决定的, 而与  $T>0$  时系统的性质无关<sup>[1,3]</sup>。在计算零点热  $Q(P, 0)$  (即本文中的  $Q_0$ ) 的过程中应注意, 如果零点热  $Q(P, 0) \neq 0$ ,  $A/T = -\int_0^T (Q/T^2) dT$  与  $A = Q(P, 0) - T \int_0^T \{[Q(P, T) - Q(P, 0)]/T^2\} dT$  这两个式子是不等效的, 因为  $Q(P, 0)$  与  $T$  无关, 积分  $\int_0^T [Q(P, 0)/T^2] dT$  是发散的; 如果零点热  $Q(P, 0)=0$ , 则后一个式子是多余的, 其他相关的计算也是多余的。这一点在相关的讨论中被忽视了。

还需指出, 如果  $T=0$  时存在不满足能斯特公式的热力学系统, 它所进行的过程必定是不可逆的, 是否存在非零的零点热, 是无法用经典热力学理论来计算的, 需扩展不可逆过程热力学理论。这才是一个新的科研课题。

## 参 考 文 献

- [1] 王竹溪. 热力学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1955.
- [2] 林宗涵. 热力学与统计物理学[M]. 北京: 北京大学出版社, 2007.
- [3] 陈力行, 黄子翀, 王鑫, 等. 低温下化学反应热力学和零点热[J]. 物理与工程, 2022, 32(5), 11-14.  
CHEN L. HUANG Z. WANG X. et al. Thermodynamics of chemical reactions at low temperature and zero-point heat, Physics and Engineering, 2022, 32(5): 11-14. (in Chinese).
- [4] CALLEN H B. Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics[M]. 2nd ed. New York: Wiley, 1985.
- [5] HSIEHJS. Principles of thermodynamics[M]. New York: Mcgraw-Hill, 1975.
- [6] KESTINJ. A Course in thermodynamics, Vol. 2[M]. Washington: Hemisphere, 1979.
- [7] 汪志诚. 热力学统计物理[M]. 5 版. 北京: 高等教育出版社, 2013.
- [8] 梁希侠, 班士良. 统计物理学[M]. 4 版. 北京: 科学出版社, 2023.
- [9] 包景东. 热力学与统计物理简明教程[M]. 北京: 高等教育出版社, 2023.

出版社, 2011.

- [10] 文献[3]的编辑人语.
- [11] 刘玉鑫. 热学[M]. 北京: 北京大学出版社, 2016.
- [12] SUS, CHENJ. Rederivation of Nernst's equation without any additional assumptions[J]. 07400V1, 2023.
- [13] REISS H. Methods of thermodynamics[M]. New York: Dover, 1965.
- [14] 王竹溪. 热力学[M]. 2版. 北京: 北京大学出版社, 2005.

## 开放审稿意见

在给出对论文的评审意见之前, 先介绍一下对热力学第三定律的不同理解。下文中的黑体加粗是为了引起注意而特意添加, 在引用文献原文时的黑体加粗也是为了引起重视, 非原文所有。

热力学第三定律的“绝对零度不可达到”表述适用于一切热力学过程, 而“等温过程的熵变为零”表述(下面有完整表述)是否适用于不可逆过程这一意见, 学界的意见并不统一。如果仅仅适用于可逆过程, 热力学第三定律的不同表述之间就不等价。Reiss认为: “第三定律有多种表述, 没有两个完全等价, 并且, 如果不引入一些额外的热力学信息, 则没有一个可以使用。”<sup>[1]</sup>原文是: “The third law has been stated in several forms, no two of which are precisely equivalent, and none of which can be utilized without the introduction of some extra-thermodynamic information”<sup>[1]</sup>。

“等温过程的熵变为零”表述是否适用于不可逆过程? 王竹溪《热力学》第一、二版中的看法是不同的。第一版认为“凝聚系的熵在可逆等温过程中的改变随绝对温度趋于零”<sup>[2]</sup>, 注意这里有可逆二字; 第二版去掉了这两个字, 表述为: “凝聚系的熵在等温过程中的改变随绝对温度趋于零”, 并且强调“能氏定理是一个普遍的定理, 适用于任何等温过程。因此, 除了变数  $T$  和  $V$  之外, 还要考虑其他变数, 如电磁变数和其他几何变数等, 并且应当不限制在均匀系。”<sup>[3]</sup>能氏定理包括复相系和其他变数的普遍情形<sup>[3]</sup>。国际上的情况类似。例如, Callen的表述有可逆这两个字<sup>[4]</sup>, 而 Reiss的表述不但没有可逆这两个字, 而且添加了任意两个字, 原文是“*At  $T=0$ , the entropy change accompanying any process vanishes*”<sup>[1]</sup>。

必须指出, 热力学第三定律不同表述之间的不等价性, 并不影响这一定律的实用性。在不同情况下, 可以视方便进行取舍。对于一部分的理论家而言, 这一不等价性不是问题, 直接求助于统计物理就可以解决具体问题; 对于另外一部分理论家而言, 这是一个缺陷, 值得深入研究。在教学上, 可以采用一种便利的解决方案: 在若干种不同表述中, 取一种作为基本表述。例如, 取“绝对零度不可达到”表述作为基本表述, 其余都是在一定条件下才有效的表述。

有了这些背景知识, 可知本论文《能斯特公式和零点

热》采用的是有可逆这两个字的表述。如果以可逆过程为前提, 根据熵差的定义,  $dS = dQ/T$ , 即任何等温过程中,  $\Delta Q = T\Delta S$ 。然后根据“凝聚系的熵在可逆等温过程中的改变随绝对温度趋于零” $\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S)_T = 0$ , 立即可得  $\lim_{T \rightarrow 0} \Delta Q = 0$ 。于是, 零点热为零。文章认为“应用能斯特公式, 由式(4)和式(9)可得  $-Q_0 = (\Delta H)_0 = \lim_{T \rightarrow 0} (\Delta Q) = \lim_{T \rightarrow 0} (T\Delta S)_T = 0$ ”, 即论文的式(10), 利用了仅仅在等温可逆过程才能成立的结果  $\Delta Q = T\Delta S$ 。这个结果, 对于不可逆过程, 是不成立的。

论文商榷的对象《低温下化学反应热力学和零点热》<sup>[5]</sup>, 默认的是没有可逆二字的表述, 且表明“利用热力学研究绝对零度附近的(不可逆)化学反应”<sup>[5]</sup>。这个时候,  $\Delta Q = T\Delta S$  不再适用, 于是, 非零值零点热就出现了。

因此, 本论文《能斯特公式和零点热》和《低温下化学反应热力学和零点热》默认的“等温过程的熵变为零”含义不同, 前者认为仅仅指可逆等温过程, 后者认为适用于一些等温过程, 而且特别处理了不可逆的情况。

文献[5]首次明确提出零点热这个名称, 主要是认为这个物理量具有一定的指导性意义。根据 Thomsen-Berthelot 规则, 低温下的化学反应会放热, 外推到零点, 就是零点热。注意这个化学反应不是可逆的。首先将反应物分开放置各自平衡, 然后混合产生生成物。这个过程就会放出的热量中, 就有零点热。

论文不仅仅讨论了零点热, 也讨论了相关问题, 有些不仅仅包含了对热力学的理解, 也包含了对教科书上对一些问题的具体结果的意见, 也包含了一些其他的细节问题。由于这些问题不是最关键的区分, 可以另外专门行文来讨论。

注意到论文的通讯作者是陈金灿教授, 而陈教授课题组对热力学和统计物理有深入的研究, 涵盖科研和教学两方面, 他们的意见具有相当的代表性。任何他们认为有意义的思考都值得发表。

## 参 考 文 献

- [1] REISS H. Methods of thermodynamics[M]. New York: Dover, 1965.
- [2] 王竹溪. 热力学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1955.
- [3] 王竹溪. 热力学[M]. 2版. 北京: 北京大学出版社, 2005.
- [4] CALLEN H B. Thermodynamics and an introduction to thermostatistics [M]. 2nd ed. Singapore: John Wiley, 1985.
- [5] 陈力行, 黄子翀, 王鑫, 等. 低温下化学反应热力学和零点热[J]. 物理与工程, 2022, 32(5): 11-14.