

热力学定律的应用 (*)

§ 1 热力学学习题分析



§ 2 范德瓦尔斯气体的节流过程



§ 3 费曼的棘轮和掣爪



§ 4 引力系统的热力学性质



§ 5 热平衡与自由能



§ 6 热力学关系式



§ 7 热力学第三定律



§ 1 热力学学习题分析

一. 基本物理量的计算

1. A 、 Q 、 ΔU 的计算

(1) 直接计算

计算公式	适用对象	适用条件
$A = \int_{V_1}^{V_2} p \mathrm{d}V$	任何系统	准静态过程
$Q = \nu C_m \Delta T$	任何系统	$\left\{ \begin{array}{l} \text{准静态过程,} \\ C_m = \text{const.} \end{array} \right.$
$\Delta U = \nu C_{V,m} \Delta T$	理想气体	$\left\{ \begin{array}{l} \text{始末态为平衡态,} \\ C_{V,m} = \text{const.}_2 \end{array} \right.$

(2) 用热力学第一定律计算

$Q = \Delta U + A$ — 适用于任何系统和任何过程

(3) 用 $p - V$ 图分析

- 1) 过程曲线与 V 轴所围的面积 = $|A|$
 - 2) 理想气体等温线上 $\Delta U = 0$
 - 3) 绝热线上 $Q = 0$
- } 两条重要的参考线

2. S 的计算

(1) 选可逆过程

$$S_2 - S_1 = \int_{(1)}^{(2)} \frac{\mathrm{d}Q}{T} \quad \left(\begin{array}{l} \text{始、末态必须与原过} \\ \text{程的始、末态一致} \end{array} \right)$$

R

例如，不能用可逆绝热膨胀来代替气体的绝热自由膨胀。

(2) 利用 S 的公式

对理想气体：

$$\begin{aligned}\Delta S &= S_2 - S_1 \\ &= \nu C_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (C_{V,m} = \text{const.})\end{aligned}$$

(3) 利用 T — S 图

二. 习题分析

1. $\mathrm{d}Q = \mathrm{d}U + \mathrm{d}A$ 和 $T\mathrm{d}S = \mathrm{d}U + \mathrm{d}A$ 等价吗?

答：二者不完全等价。前者适用于任何元过程，而后者只适用于可逆元过程。

（因为只有可逆过程才有 $\mathrm{d}Q = T\mathrm{d}S$ ）

2. 在 $p - V$ 图上能画出来的过程，是否一定是可逆过程？

答：不一定。只要是准静态过程即可在 $p - V$ 图上画出，不必一定要是可逆过程。

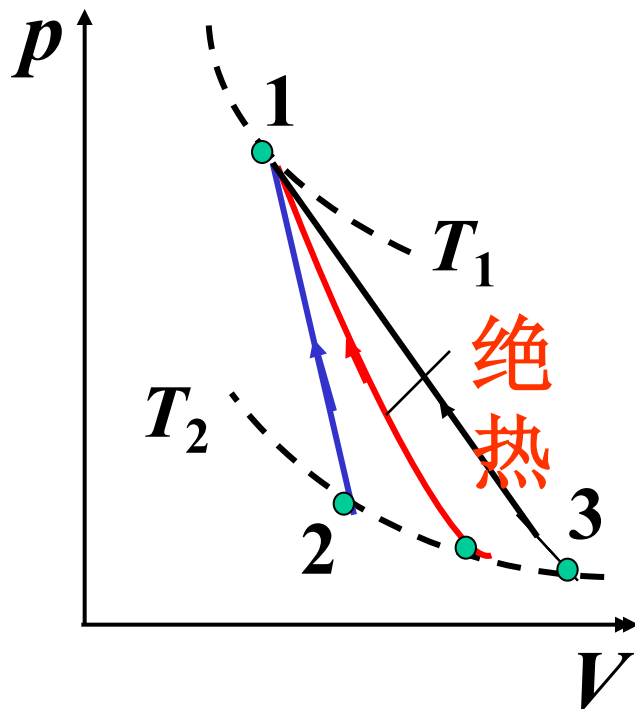
3. 分析图示理想气体 $2 \rightarrow 1$ 和 $3 \rightarrow 1$ 过程中气体热容量 C_{21} 和 C_{31} 的正负。

分析：图中三个过程的 ΔU 相同，
且 $\Delta U > 0$ ，由热一律

$$Q = \Delta U + A = \Delta U - A_{\text{外}}$$

绝热过程 $Q=0$ ， $A_{\text{外绝热}} = \Delta U$

由图知 $A_{\text{外}31} > A_{\text{外绝热}} > A_{\text{外}21}$

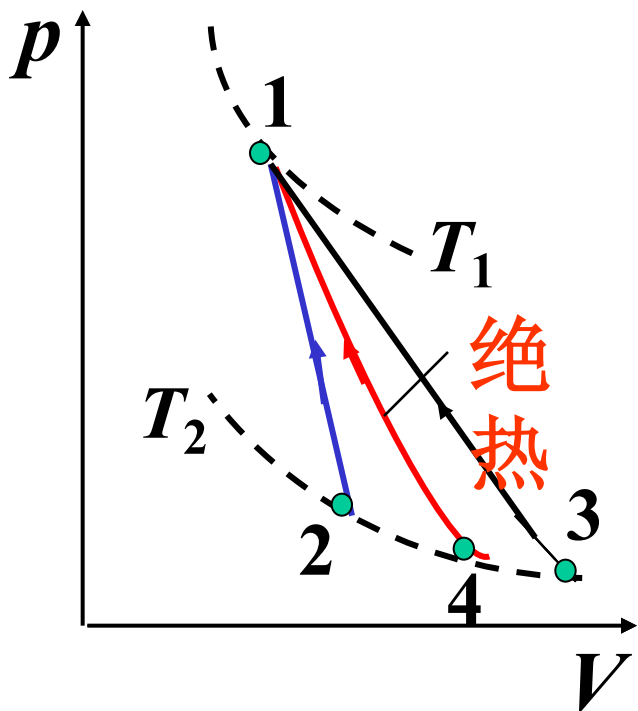


$2 \rightarrow 1$ 过程： $Q_{21} = \Delta U - A_{\text{外}21} = A_{\text{外绝热}} - A_{\text{外}21} > 0$ ，

该过程压缩吸热， $C_{21} = Q_{21} / (T_1 - T_2) > 0$ 。

$3 \rightarrow 1$ 过程： $Q_{31} < 0 \rightarrow C_{31} < 0$ （自己分析）

另外也可从循环来分析, **1431循环:** $\Delta U=0$,



$Q_{\text{循环}} = A_{\text{循环}} < 0$, 循环总的放热。

因 $1 \rightarrow 4$ 绝热, $4 \rightarrow 3$ 吸热(为什么?),
所以 $3 \rightarrow 1$ 必放热! 故 $C_{31} < 0$ 。

1421循环: $\Delta U=0$,

$Q_{\text{循环}} = A_{\text{循环}} > 0$, 循环总的吸热。

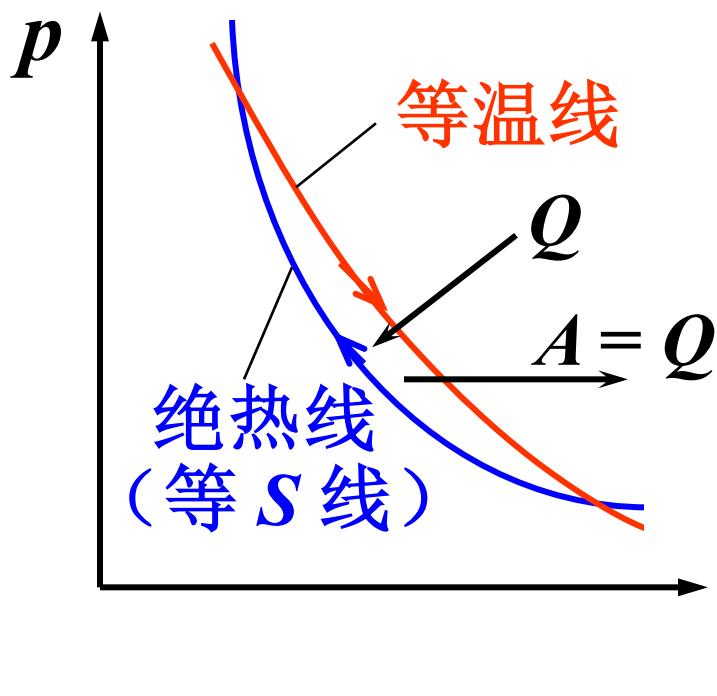
因 $1 \rightarrow 4$ 绝热, $4 \rightarrow 2$ 放热, $2 \rightarrow 1$ 必吸热! 故 $C_{21} > 0$ 。

该题的分析充分利用了前面总结的 $p-V$
图分析的三个要点, 值得注意。

4. 试证明在 $p-V$ 图上一条等温线和一条绝热线不能相交两次。

证：能否用理想气体的特点来分析？——不能

用反证法：设等温线和绝热线能相交两次。



则如图示，可构成一个单热库热机，从而违反热力学第二定律的开氏表述，故假设不成立。

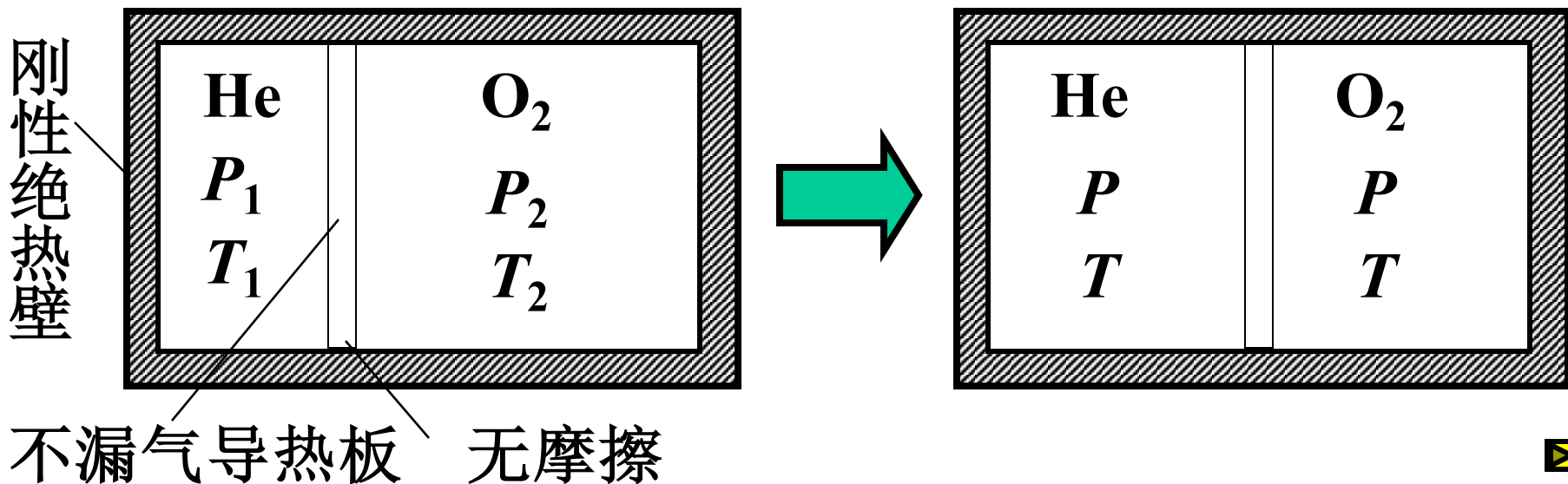
或两交点 (T 、 S) 相同，实际上是一个点。

5. 试证明在 $p-V$ 图上两条绝热线不能相交。

(请自己用反证法证明)

6. 已知: 1mol的He气和1mol的O₂气经历如图

所示的过程。 $p_2 = p_1 = 1\text{atm}$, $T_2 = 2T_1 = 600\text{K}$



求: 终态的 $V=?$ $T=?$ $p=?$ $\Delta S_{\text{He}}=?$ $\Delta S_{\text{O}_2}=?$ $\Delta S_{\text{总}}=?$

解： 设始态He和 O₂的体积分别为 V_1 和 V_2 ，
终态He和 O₂的体积均为 V ， 则

$$V_1 = \frac{RT_1}{p_1}, V_2 = \frac{RT_2}{p_2} \quad (1) \quad \blacksquare$$

$$V_1 + V_2 = 2V \quad (2)$$

由 (1) 、 (2) 得

$$V = \frac{1}{2} \left(\frac{RT_1}{p_1} + \frac{RT_2}{p_2} \right) = 3.69 \times 10^{-2} \text{m}^3$$

T , p 如何求?

在该过程中, 虽然He和 O_2 之间有热和功的交换, 但它们总体的内能是不变的,

$$\text{即 } \Delta U_{\text{He}} + \Delta U_{O_2} = 0$$

$$C_{V,m\text{He}}(T - T_1) + C_{V,mO_2}(T - T_2) = 0 \quad (3)$$

将 $C_{V,m\text{He}} = \frac{3}{2}R$, $C_{V,mO_2} = \frac{5}{2}R$ 代入 (3) 式

$$\text{得 } T = \frac{3T_1 + 5T_2}{8} = 487.5 \text{ K}$$

$$p = \frac{RT}{V} \approx 1.08 \text{ atm} \approx 1.09 \times 10^5 \text{ Pa}$$

由理想气体熵增的公式，有：

$$\Delta S_{\text{He}} = R \ln \frac{V}{V_1} + C_{V,\text{mHe}} \ln \frac{T}{T_1} = 9.42 \text{ JK}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{O}_2} = R \ln \frac{V}{V_2} + C_{V,\text{mO}_2} \ln \frac{T}{T_2} = -6.71 \text{ JK}^{-1}$$

$$\Delta S = \Delta S_{\text{He}} + \Delta S_{\text{O}_2} = 2.71 \text{ JK}^{-1} > 0$$

由于He和 O₂组成的系统是绝热系统，而进行的过程又是不可逆过程，所以总的熵是增加的。

7. 有三个热容都为 C （可近似为常量）的相同物体，其温度分别为 $T_A = T_B = 300\text{ K}$, $T_C = 100\text{ K}$ 。若外界不作功，也不传热，利用热机将三个物体作为热源、使其中的某一个温度升高，试问它所能达到的最高温度为多少？此时其它两物体的温度各为多少？

解：设温度改变后，三物体的温度分别 T'_A 、 T'_B 、 T'_C 。因为对三物体既不作功、也不传热，则对三物体组成的系统，有 $\Delta U = 0$

$$C(T'_A - T_A) + C(T'_B - T_B) + C(T'_C - T_C) = 0$$

$$\rightarrow T'_A + T'_B + T'_C = T_A + T_B + T_C$$

三物体组成的孤立系统，该过程可逆

$$0 = \Delta S = \int_{T_A}^{T'_A} \frac{C dT}{T} + \int_{T_B}^{T'_B} \frac{C dT}{T} + \int_{T_C}^{T'_C} \frac{C dT}{T}$$

$$\rightarrow \ln \frac{T'_A}{T_A} + \ln \frac{T'_B}{T_B} + \ln \frac{T'_C}{T_C} = 0 \rightarrow T'_A T'_B T'_C = T_A T_B T_C$$

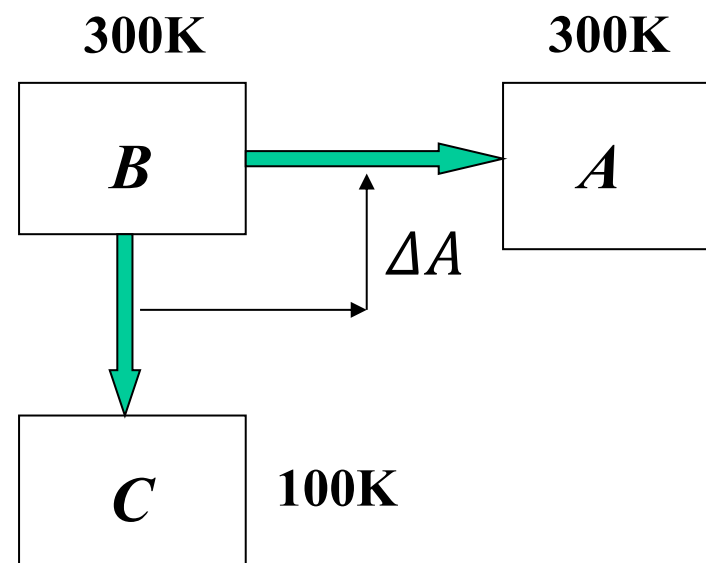
设A达到最高温度，应有

$$T'_B = T'_C < T_A < T'_A$$

结果：

$$T'_A = 400 \text{ K}$$

$$T'_B = T'_C = 150 \text{ K}$$



§ 2 范德瓦尔斯气体的节流过程

- 过程中系统对外做功

$$A = p_f V_f - p_i V_i$$

- 热力学第一定律（绝热过程）

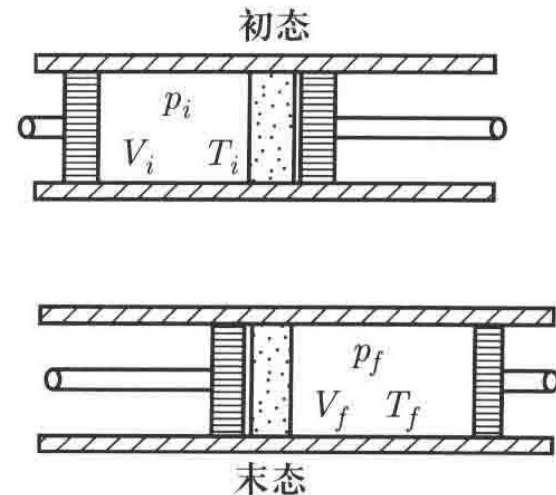
$$0 = Q = U_f - U_i + A$$

$$\rightarrow U_f + p_f V_f = U_i + p_i V_i$$

节流过程前后气体的焓不变。

- 焦耳 — 汤姆孙系数

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



- 以下均对1mol气体。

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \rightarrow pV = RT + bp - \frac{a}{V} + \frac{ab}{V^2}$$

$$U(T, V) - U(T_0, V_0) = \int_{T_0}^T c_V dT - a \left(\frac{1}{V} - \frac{1}{V_0} \right)$$

$$dH = d(U + pV) = c_V dT + \frac{a}{V^2} dV + RdT + bdp + \frac{a}{V^2} dV - \frac{2ab}{V^3} dV$$

$$= (c_V + R)dT + \frac{2a}{V^2} \left(1 - \frac{b}{V} \right) dV + bdp = 0$$

$$pdV + Vdp = RdT + bdp + \frac{a}{V^2} dV - \frac{2ab}{V^3} dV$$

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \frac{2aV(V - b)^2 - bRTV^3}{R^2TV^3 + c_V[RTV^3 - 2a(V - b)^2]}$$

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \frac{2aV(V-b)^2 - bRTV^3}{R^2TV^3 + c_V[RTV^3 - 2a(V-b)^2]}$$

> 0

- 体膨胀系数

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{RV^2(V-b)}{RTV^3 - 2a(V-b)^2}$$

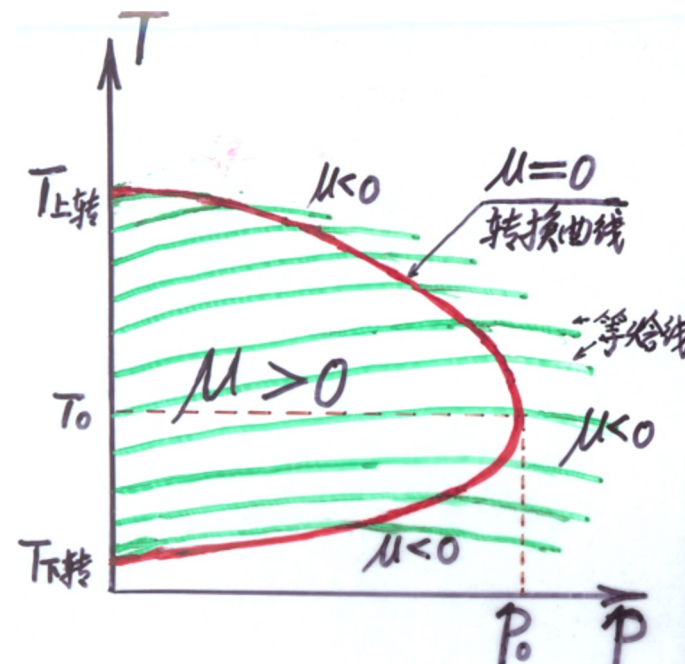
气体热胀冷缩 > 0

- 焦-汤系数的符号由下式决定

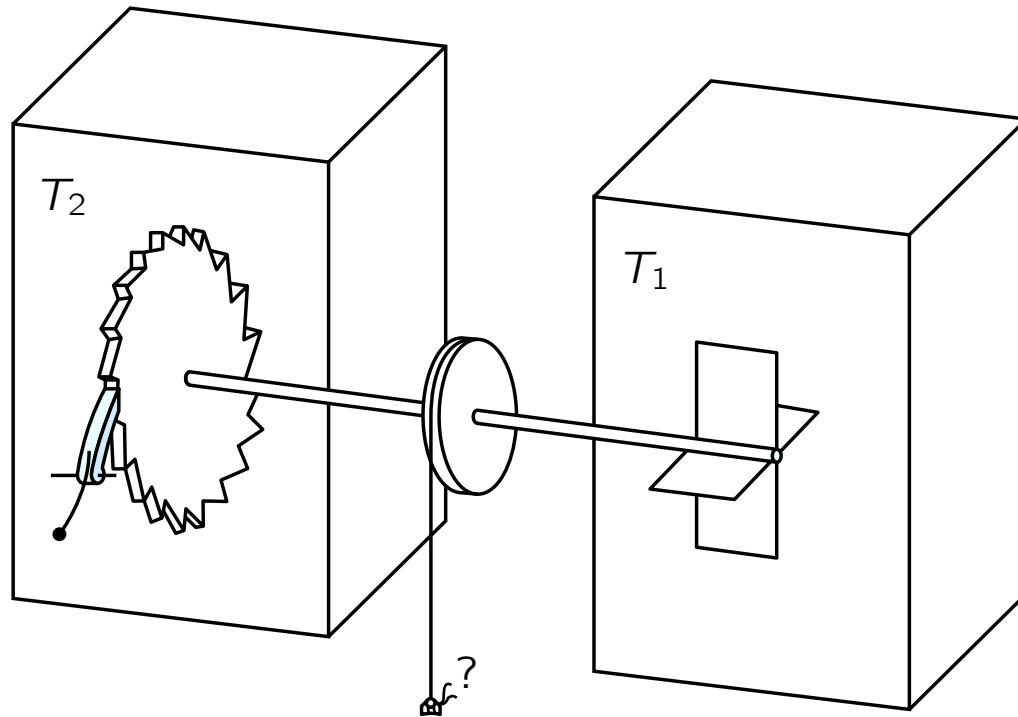
$$\frac{2a}{V^2} - \frac{bRT}{(V-b)^2}$$

吸引势

排斥势



§ 3 费曼的棘轮和掣爪 (ratchet and pawl)



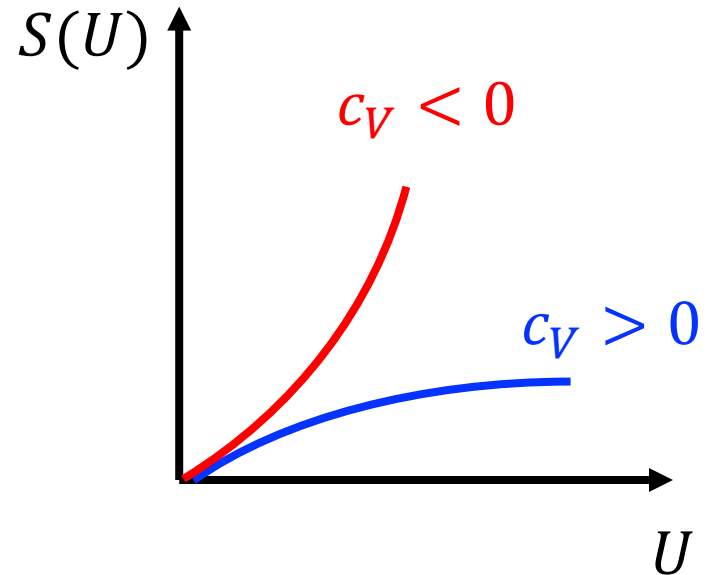
- The Feynman Lectures on Physics
- J. M. R. Parrando and P. Espanol, Am. J. Phys. 64, 1125 (1996)

§ 4 引力系统的热力学性质

对于只传热的系统

$$T dS = dU \rightarrow \frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U}$$

$$\frac{1}{c_V} = \frac{\partial T}{\partial U} = -T^2 \frac{\partial^2 S}{\partial U^2}$$



由 N 个“粒子”组成的引力系统，位力定理：

$$\bar{E}_K = -\frac{\bar{V}}{2}$$

$$U \approx M_0 c^2 + \bar{E}_K + \bar{V}$$

$$= M_0 c^2 - \bar{E}_K$$

$$= M_0 c^2 - N \frac{3}{2} kT$$

$$c_V < 0 !$$

平均动能

平均引力势能

引力系统是热力学不稳定的

$$\frac{\partial T}{\partial U} = \frac{1}{c_V} \propto -\frac{1}{N} < 0$$

系统损失能量（辐射、逃逸、...）

→ 温度升高 → 更多的能量损失 ...

“热寂说”的终结

① 宇宙膨胀

② 引力系统的热力学不稳定性

§5 热平衡与自由能

按热力学第二定律，对孤立系的自发过程总是向着熵增加的方向进行，过程中恒满足 $\Delta S > 0$ ，直到达到平衡态：**内部热均匀的孤立体系，熵极大是体系处在平衡态的充分必要条件。**

(一) 孤立体系热平衡判据

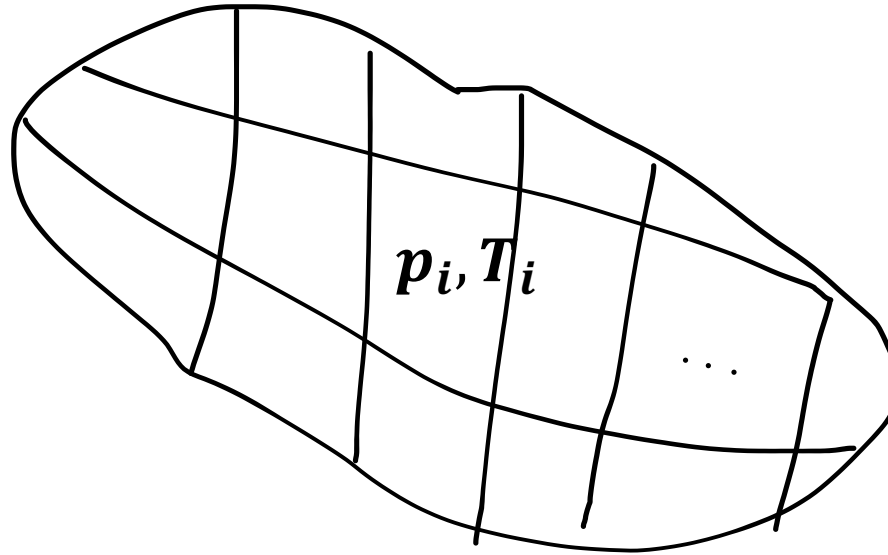
在内能和体积不变的条件下，对于一切可能的变动来说，平衡态的熵最大。

$$\delta S = 0, \delta^2 S < 0$$



什么是“一切可能的变动”？

U, V : 外部参量



每个体积元内近似平衡态

$p_i, T_i, \Delta N_i, \Delta U_i, \Delta V_i, \Delta S_i, \dots$: 内部参量

$$\sum \Delta V_i = V; \quad \sum \Delta N_i = N$$

$$\sum \Delta U_i(T_i, p_i) = U; \quad \sum \Delta S_i(T_i, p_i) = S$$

(二) 自由能判据

在温度和体积不变的条件下，对于一切可能的变动来说，平衡态的自由能最小。

$$\delta F = 0, \delta^2 F > 0$$

自由能 (Helmholtz Free Energy)

$$F = U - TS$$



F 是广延量?

系统与**大热源**接触

$$\delta(S + S_0) = 0$$

系统体积不变，热源只能通过传热与系统进行能量交换，热源损失的热量 $T\delta S_0$ 变为系统内能 $\delta U = T\delta S_0$

$$\delta S - \frac{\delta U}{T} = 0$$

(三) 吉布斯函数判据

在温度和压强不变的条件下，对于一切可能的变动来说，平衡态的吉布斯函数最小。

$$\delta G = 0, \delta^2 G > 0$$

自由焓 (Free Enthalpy, Gibbs Free Energy)

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



G 是广延量?

系统与**大热源**接触，并**达到力学平衡**（等压）

$$\delta(S + S_0) = 0$$

热源只能通过传热与做功与系统进行能量交换

$$T\delta S_0 = -\delta U + p\delta V$$

$$\delta S - \frac{\delta U + p\delta V}{T} = 0$$

(四) 焓判据

在压强和熵不变的情况下，对于一切可能的变动来说，平衡态的焓最小。

$$\delta H = 0, \delta^2 H > 0$$

系统与**大热源**接触，并**达到力学平衡**（等压）

$$\delta(S + S_0) = \delta S_0 = 0$$

热源只能通过传热与做功与系统进行能量交换

$$T\delta S_0 = -\delta U + p\delta V$$

$$\frac{\delta U + p\delta V}{T} = 0$$

系统与**大热源**接触

$$\delta(S + S_0) = \delta S_0 = 0$$

热源只能通过传热与做功与系统进行能量交换

$$T\delta S_0 = -\delta U$$

$$\frac{\delta U}{T} = 0$$

(五) 内能判据

在体积和熵不变的情况下，对于一切可能的变动来说，平衡态的内能最小。

$$\delta U = 0, \delta^2 U > 0$$

§6 热力学关系式

对于封闭系统 (与外界无物质交换)

$$TdS = dU + pdV$$

$$H = U + pV \quad dH = dU + pdV + Vdp = TdS + Vdp$$

$$F = U - TS \quad dF = dU - TdS - SdT = -SdT - pdV$$

$$G = H - TS \quad dG = dH - TdS - SdT = -SdT + Vdp$$

可逆过程

$$dU = TdS - pdV$$

$$dH = TdS + Vdp$$

$$dF = -SdT - pdV$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

自发过程

$$dU < TdS - pdV$$

$$dH < TdS + Vdp$$

$$dF < -SdT - pdV$$

$$dG < -SdT + Vdp$$

状态参量与状态函数偏导数之间的关系

$$dU = TdS - pdV$$

$$dU(S, V) = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$$

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

$$dH = TdS + Vdp$$

$$dH(S, p) = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S dp$$

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

$$dF = -SdT - pdV$$

$$dF(T, V) = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV$$

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

$$dG = -SdT + Vdp$$

$$dG(T, p) = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp$$

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

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

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

$$c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$$

$$\boxed{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{c_p}{T}}$$

状态函数偏导数之间的关系

$$df(x, y) = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy = M(x, y)dx + N(x, y)dy$$

$$\frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial y \partial x} \Rightarrow \left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y$$

麦克斯韦关系

$$dU = TdS - pdV$$

$$dH = TdS + Vdp$$

$$dF = -SdT - pdV$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

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

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

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

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

内能公式

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

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

$$\begin{aligned} dS(T, V) &= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \\ &= \frac{c_V}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV \\ dU &= TdS - pdV \end{aligned}$$

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

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

正是之前得到的关系式！

焓公式

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

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

$$\begin{aligned} dS(T, p) &= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp \\ &= \frac{c_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp \\ dH &= TdS + Vdp \end{aligned}$$

$$= c_p dT + \left[-T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V \right] dp$$

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

$$c_p - c_V = ?$$

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

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

$$c_p - c_V = T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \right]$$

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

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

$$= TV \frac{\alpha^2}{\kappa} > 0$$

响应函数 (可以由实验测定)

$$\alpha = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{1}{V} \left(\frac{\Delta V}{\Delta T}\right)_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad \text{膨胀系数}$$

$$\beta = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{1}{p} \left(\frac{\Delta p}{\Delta T}\right)_V = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad \text{压强系数}$$

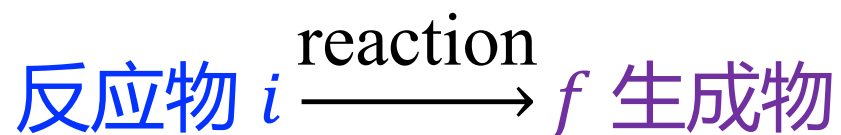
$$\kappa = \lim_{\Delta p \rightarrow 0} -\frac{1}{V} \left(\frac{\Delta V}{\Delta p}\right)_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad \text{压缩系数}$$

$$\alpha = \kappa \beta p$$

§7 热力学第三定律

一、熵的标准参考点

化学反应一般是在不可逆的条件下进行的，实验在

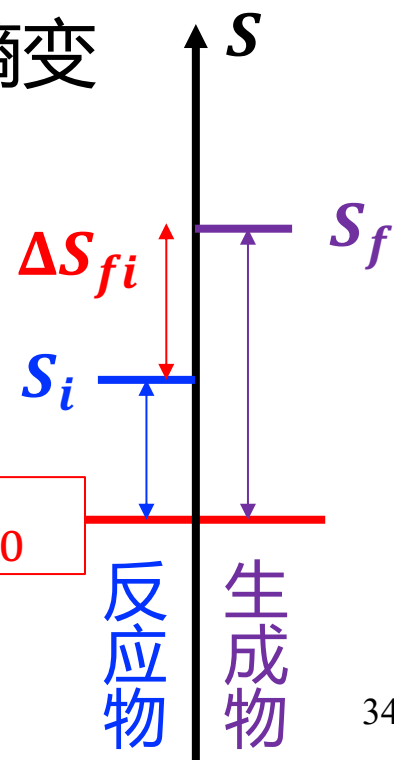


中测得的反应热、温度等不能直接得到熵变

$$\frac{Q_r}{T_r} \neq \Delta S_{fi} = S_f - S_i$$

需要一个标准参考点。

标准参考点 $S(T_0) = S_0$



二、能斯特定理 (Walter H. Nernst, 1906)



在一些电池的化学反应中发现：

$$T \rightarrow 0, \Delta G \rightarrow \Delta H$$

$$G = H - TS \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

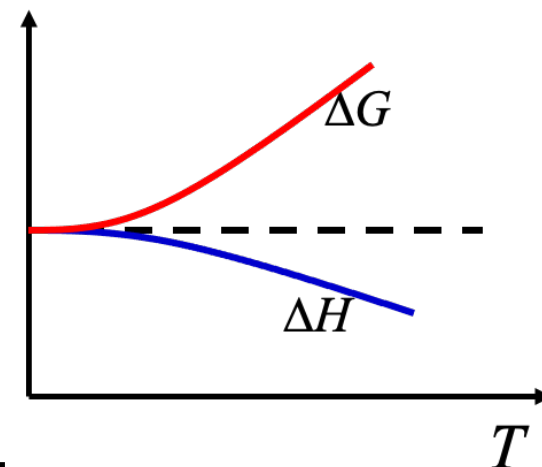
$$T \rightarrow 0, \Delta G \rightarrow \Delta H$$

受数据启发，能斯特提出

$\Delta G(T), \Delta H(T), T \rightarrow 0$ 时相切

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

任何凝聚纯物质系统在绝对零度附近进行的任何热力学过程中熵保持不变 — 能斯特定理。



三、普朗克绝对熵 (Max Planck, 1911)



在绝对零度时，一切处于内部热平衡

系统的熵值都相同，可以取为零： $\lim_{T \rightarrow 0} S(T) = 0$

如果考虑熵的统计定义 $S = k \ln \Omega$

$$S = 0 \rightarrow \Omega_{\text{grand state}} = 1$$

系统基态的简并度为1!

四、西蒙表述 (Francis Simon, 1937)



在趋近绝对零度时，系统内每个处于内部热平衡的层次 (aspect) 对系统熵值的贡献都趋于零。

五、热力学第三定律的推论

- ① 不可能通过有限过程将一个物体冷却到绝对零度
- ② 热容当温度趋于绝对零度时趋于零

$$c = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right) = \left(\frac{\partial S}{\partial \ln T} \right) \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0$$

- ③ 温度趋于绝对零度时物体停止热膨胀

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0$$

$$\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0$$