統計力學 (Statistical Mechanics) 期末作業

The Nernst Postulate: The Third Law of Thermodynamics

系所:物理所 學號:106022505 姓名:李建慶

a. <u>Nernst formulation of third law</u>

$$S = \int_0^T \frac{dQ}{\tau} + S_0$$

首先我們關心的是如果在平衡時，若絕對溫度接近 0 度時，我們是不是能定義一個S_0，若能定義一個 S_0 那它是否為一常數?

從 Gibbs energy 來看

$\mathrm{G} = \mathrm{H} - \mathrm{TS}$ (※ $-S = (\frac{\partial G}{\partial T})_p$ 根據 Reciprocity relation)

$\mathrm{G} = \mathrm{H} + \mathrm{T}(\frac{\partial G}{\partial T})_p$ (a.1)

在等溫過程的條件下，(a.1) 可以利用起始狀態和末狀態寫成(a.2)

$\Delta\mathrm{G} = \Delta\mathrm{H} + \mathrm{T}(\frac{\partial \Delta G}{\partial T})_p$ (a.2)

($\Delta\mathrm{G} = G_2 - G_1$; $\Delta\mathrm{H} = H_2 - H_1$)

(a.2) 若在等壓過程，當 T = 0 時 $\Delta\mathrm{G} = \Delta\mathrm{H}$

根據實驗觀察，Nernst 假設當絕對溫度趨近 0 時，不只是$\Delta\mathrm{G} = \Delta\mathrm{H}$，$\Delta\mathrm{G}$ 和 $\Delta\mathrm{H}$ 對溫度的變化率也趨近於 0，因此有

$$\lim_{T\to 0} (\frac{\partial \Delta G}{\partial T})_p = 0$$

$$\lim_{T\to 0} (\frac{\partial \Delta H}{\partial T})_p = 0$$

因此根據(a.2)，可得

$$\lim_{T\to 0} (\frac{\partial \Delta G}{\partial T})_p = \lim_{T\to 0} \left[\left(\frac{\partial G_2}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial G_1}{\partial T}\right)_p \right] = 0$$

又根據 $-S = (\frac{\partial G}{\partial T})_p$，所以可知

$\lim_{T\to 0}(S_1 - S_2) = 0$ (a.3)

(a.3) 這就是 Nernst formulation of third law:

在熱平衡狀態下，所有發生在液體或固體的反應，溫度在絕對零度附近，entropy 不會改變。

b. Planck formulation of third law

A.C.1911 , Planck 推廣 Nernst 的假設

Planck 提出兩個假設 (因為 Nernst 的假設必須在G_1和G_2分開的情況下成立)

$$\lim_{T\to 0} G(T) = \lim_{T\to 0} H(T) \quad \text{(b.1)}$$

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = \lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \quad \text{(b.2)}$$

為了方便定義一新函數 $\varphi = G - H$

因此根據(a.1)可得下式

$$T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - \varphi = 0 \quad \text{(b.3)}$$

根據(b.1)，(b.2) 當 T 趨近於 0 時，可得

$$\lim_{T\to 0}\varphi = \lim_{T\to 0}(G - H) = 0 \quad \text{(b.5)}$$

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_p = \lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - \lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = 0 \quad \text{(b.6)}$$

若在(b.3) 左右加入 $-T\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$

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

可得

$$T\left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_p - \varphi = -T\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

若將左右同除 T

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_p - \frac{\varphi}{T} = -\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

使 T 趨近於 0，可得

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_p - \lim_{T\to 0}\frac{\varphi}{T} = \lim_{T\to 0} -\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

(※ $\lim_{T\to 0}\frac{\varphi}{T} = \lim_{T\to 0}\frac{\left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_p} = 0$ 根據羅必達法則)

(※ $\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_p = 0$ 根據(b.6))

所以

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = 0$$

根據(b.2)假設 ，可得結果

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = 0$$

因為 $-S = (\frac{\partial G}{\partial T})_p$，所以可知

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

Planck formulation of third law:

在絕對零度附近時，若一個系統在穩定的平衡狀態，其 entropy 等於零

但實際上玻璃的 entropy 在接近絕對零度時卻不是等於零，因為原本玻璃的結構就是無序的結構，根據古典統計力學 entropy 和無序程度相關，因此 Planck 的結果只能對於純淨的結晶固體。

c. 絕對零度不可達到原理(unattainability principle) (Third law)

假設絕對零度不可達到，利用平衡狀態 1 和平衡狀態 2 說明 Nernst 原理

假設當 T 趨近於絕對零度時，

$$\Delta S_0 = S_{02} - S_{01} = 0$$

假設一可逆過程

$$S = \int_0^T C\frac{dT}{T} + S_0$$

(C :為定容或定壓熱容)

(※根據 Debye law 固體熱容正比於 T^3，因此可得知 entropy 大概和溫度的次方成正比)

若在絕熱過程(isentropic)，冷卻溫度 T_1 到 T_2 (為一可逆過程)，因此在如 Fig.1 上沿一連著 S_1 和 S_2 曲線的水平線移動(圖 Fig.1)，因為是 isentropic 過程因此有等式

$$S_{02} + \int_0^{T_2} C_2\frac{dT}{T} = S_{01} + \int_0^{T_1} C_1\frac{dT}{T} \qquad \text{(c.1)}$$

移向可得

$$\int_0^{T_2} C_2\frac{dT}{T} = -(S_{02} - S_{01}) + \int_0^{T_1} C_1\frac{dT}{T}$$

因為 C 恆大於零，若要達到 S_{02} 代表 $\int_0^{T_2} C_2\frac{dT}{T} = 0$ ，所以先假設$(S_{02} - S_{01}) > 0$，如圖 fig.1，因此在圖上可以找到 $T_1 = T_1^*$達成

$$-(S_{02} - S_{01}) + \int_0^{T_1} C_1\frac{dT}{T} = 0$$

的條件 (如圖 Fig.1 紅色水平虛線)，但是其所對應到的溫度為 $T_2 = T_2^* = 0$，表示絕對零度可以藉由從 S_2 到 S_1 的絕熱過程達到，所以如果 $S_{02} > S_{01}$ 會違反絕對零度不可達到原理，結論必須是 $S_{02} \leq S_{01}$。

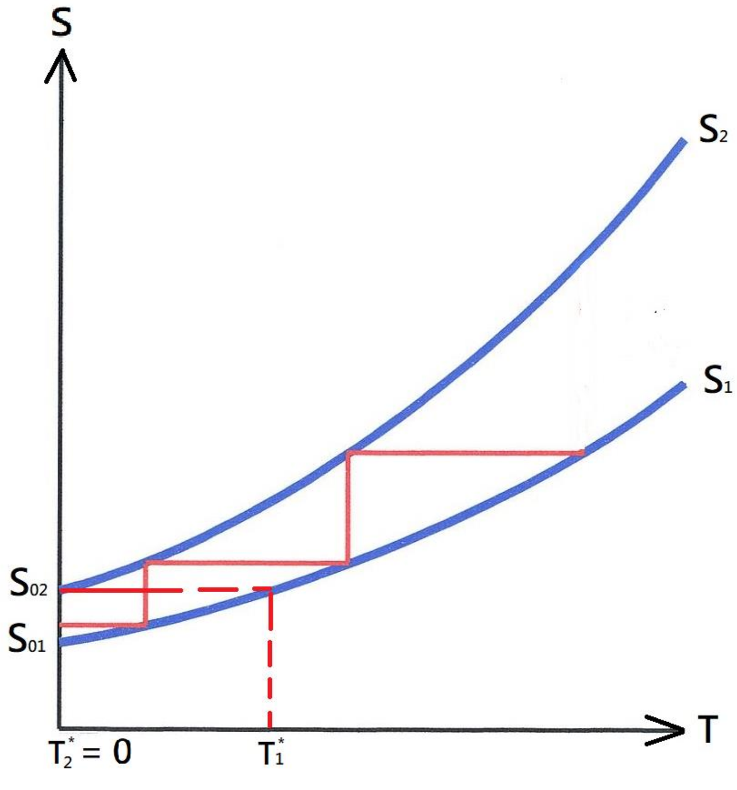

Fig.1

但若從(c.1)重新移向可得

$$\int_0^{T_1} C_1 \frac{dT}{T} = -(S_{01} - S_{02}) + \int_0^{T_2} C_2 \frac{dT}{T}$$

假設$(S_{01} - S_{02}) > 0$，同理能找到 $T_2 = T_2^{**}$ ，使得

$$-(S_{01} - S_{02}) + \int_0^{T_2} C_2 \frac{dT}{T} = 0$$

而其所對應的$T_1 = T_1^{**} = 0$，所以假設 $S_{01} > S_{02}$ 會違反絕對零度不可達到原理，(如圖 Fig.2 紅色水平虛線)，所以結論必須是 $S_{02} \geq S_{01}$

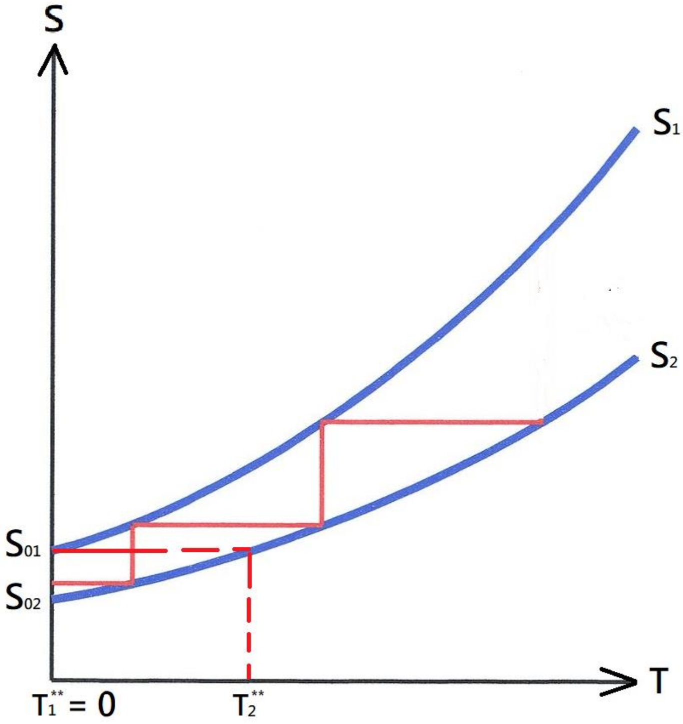

Fig.2

根據上述結論，因為 $S_{02} \leq S_{01}$ 和 $S_{02} \geq S_{01}$ 必須同時成立，因此必須是$S_{02} = S_{01}$，如圖 fig.3。若沿圖 Fig.3 的過程要達到絕對零度代表要經過無數次的絕熱和等溫過程，但是能操作的過程有限，因此代表絕對零度不可達，符合假設，而在此能發現和前述(a.3)等式，也就和 Nernst Postulate 有相同結果。

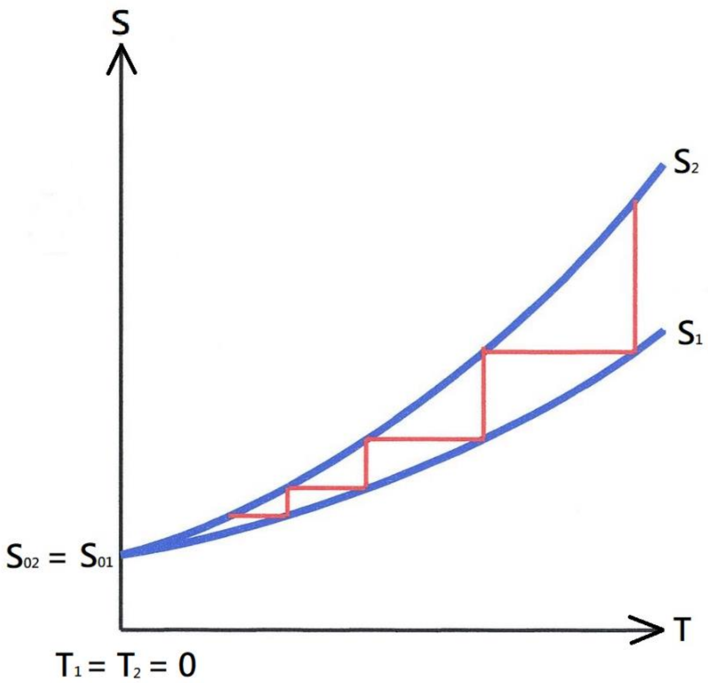

Fig.3

d. 討論

若古典熱力學 first law 和 second law，都能利用量子力學得到對應的解釋(e.g 利用 density matric 解釋 entropy，推斷隨時間演化得到熱力學第二定律)，那是否能從量子力學的角度得到 third laws 呢? 在此有一篇 2017 的論文[3]，探討從量子力學的觀點推論熱力學 third law。

參考資料:

[1] Swendsen R.H , An Introduction to Statistical Mechanics and Thermodynamics (2012).

[2] Ashley H.Carter , Classical And Statistical Thermodynamics.

[3] Lluís Masanes & Jonathan Oppenheim , A general derivation and quantification of the third law of thermodynamics , Nature Communications volume.