

## ТРЕТІЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ В КУРСІ ТЕОРЕТИЧНОЇ ФІЗИКИ ПЕДАГОГІЧНИХ УНІВЕРСИТЕТІВ

*Розглядається методика викладення теми «третій закон термодинаміки».*

*Ключові слова: третій закон термодинаміки, ентропія, абсолютний нуль температур.*

Термодинаміка як наука, що не використовує знання чи гіпотези про внутрішню будову речовин, базується на трьох законах (началах), які є узагальненням дослідних фактів про явища взаємного перетворення теплоти, роботи й внутрішньої енергії.

Перший закон термодинаміки описує кількісну сторону протікання термодинамічних процесів і забороняє протікання процесів, при яких порушується баланс енергії, тобто при яких енергія виникає або зникає без сліду.

Другого закону термодинаміки стверджує, що кожному стану макроскопічної системи відповідає адитивна функція стану, що характеризує близькість системи до рівноваги, її впорядкованість та є мірою знецінення енергії. Функція, що володіє цими властивостями, називається ентропією.

Зміна ентропії вказує на можливий напрям протікання процесів:  $dS \geq \frac{dQ}{T}$ .

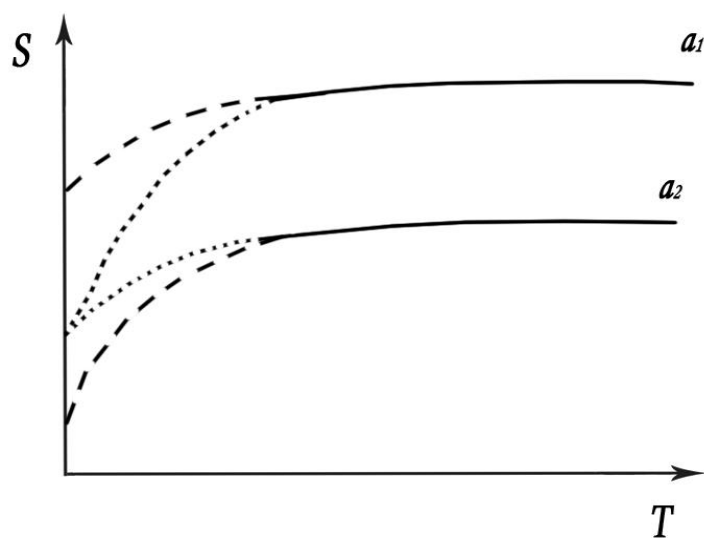
Згідно з цим законом, в ізольованій системі оборотні процеси йдуть без зміни ентропії, а необоротні – із зростанням ентропії. Вона визначається з точністю

до довільної постійної, згідно із співвідношенням:  $S = \int \frac{dQ}{T} + S_0$ , причому

константу інтегрування, залишаючись у рамках першого і другого законів термодинаміки, визначити неможливо.

Ентропія, як функція стану, може залежати від властивостей системи (температури) і зовнішніх параметрів. Якщо зовнішні параметри не змінюються і теплообміну з навколишнім середовищем немає, то всі рівноважні процеси йдуть без зміни ентропії.

Виникає питання, як поводитиметься ентропія, якщо зовнішні параметри не будуть змінюватись, але адіабатичність порушена і система, наприклад, охолоджується. На рис. 1 неперервними лініями показано схематичні криві зміни ентропії системи при різних початкових зовнішніх параметрах  $a_1$  і  $a_2$  при охолодженні<sup>1</sup> і штриховими та пунктирними – можливий хід цих же кривих в області дуже низьких температур. В області наднизьких температур можливі два результати (див. рис.1): 1) криві йдуть по-різному, 2) криві зближуються і починаючи з деякої температури, не дивлячись на відмінність зовнішніх параметрів, зливаються.



*Рис.1.Схематичка залежність ентропії від температури при різних зовнішніх параметрах  $a_1$  і  $a_2$*

У рамках першого і другого законів термодинаміки ці можливі результати не можна ні передбачити, ні пояснити. Відповідь міг дати лише експеримент. І

---

<sup>1</sup> Зменшення ентропії при охолодженні пояснюється зменшенням теплового руху молекул і відповідно – збільшенням впорядкованості.

німецький хімік Нернст році на основі експериментальних досліджень сформулював, так звану, теплову теорему:

**Ентропія всякої рівноважної системи при зменшенні температури до абсолютного нуля прямує до деякої кінцевої границі, однакової для всіх систем.**

Враховуючи, що різниця ентропій системи при одній і тій же температурі, але при різних зовнішніх параметрах  $a_1$  і  $a_2$  зменшується, цю теорему можна

записати аналітично:  $\lim_{T \rightarrow 0} S(T) = \lim_{T \rightarrow 0} \left( \int_{T_1 a_1}^0 \frac{d\theta}{T} - \int_{T_1 a_2}^0 \frac{d\theta}{T} \right) = 0$ .

У більшості випадків значення константи  $S_0$  не є суттєвим, оскільки в термодинамічних процесах має значення лише зміна ентропії. Але ентропія входить у комбінації з температурою у вигляді  $(TS)$  в означення вільної енергії ( $F = E - TS$ ) та деякі інші важливі функції стану, через які можна визначати параметри системи. Тому, в зв'язку з цим, величина константи  $S_0$  набуває самостійного значення.

Оскільки постійна  $S_0$  однакова для всіх тіл, то, за пропозицією Планка (1910), зручно робити відлік ентропії від цього рівня, прийнявши його за нульовий, подібно тому, як потенціальну енергію тіла, піднятого над землею, зручно відлічувати від рівня поверхні Землі. Тоді ентропія при будь-якій іншій температурі вже визначатиметься однозначно, якщо із досвіду відома

температурна залежність теплоємності  $c=c(T)$ :  $S = \int_0^T \frac{d\theta}{T} = \int_0^T \frac{c(T)dT}{T}$ , де

інтегрування ведеться впродовж деякого рівноважного процесу. Таким чином розв'язується питання про визначення константи  $S_0$  у виразі для ентропії.

Із теплової теореми Нернста слідує два дуже важливі наслідки.

**Наслідок 1. Абсолютний нуль температур недосяжний.**

**Наслідок 2. Поблизу абсолютного нуля частинні похідні по температурі від ентропії і від усіх інших термодинамічних функцій**

*(внутрішньої енергії, ентальпії, вільної енергії тощо, а також тиску й об'єму) при  $T \Rightarrow 0$  прямують до нуля.*

Теорема Нернста, із таким важливим для фізики наслідком – **абсолютний нуль температур недосяжний**, після довгих дискусій затвердилась у фізиці як третій закон (начало) термодинаміки. Він має менше значення, ніж перший і другий закони, але, тим не менш, є важливим – особливо при описанні систем із низькими температурами. Левич В.Г. навіть вважав, що «...хотя третье начало термодинамики является весьма важным положением, степень его важности для науки вряд ли можно сравнить со степенью важности второго начала. В этом смысле термин «третье начало» является не вполне удачным».

В професіональному середовищі фізиків-теоретиків є очевидним, що постулати, за фізичним змістом аналогічні законам термодинаміки, являються наслідком статистичного аналізу макроскопічних систем. Це в деякій мірі має відображення в навчальних курсах і в навчальній літературі. Так відносно третього закону термодинаміки Л.Д. Ландау, який до речі не використовував цю назву закону, писав: «...при абсолютном нуле любая часть тела должна находиться в одном – определенном – квантовом состоянии. Другими словами, статистические веса этих частей равны единице, а потому равно единице и их произведение, т.е. статистический вес макроскопического состояния тела в целом. Энтропия же тела – логарифм его статистического веса – равна, следовательно, нулю. Поэтому мы приходим к следующему важному заключению: энтропия всякого тела обращается в нуль при абсолютном нуле температуры (так называемая теорема Нернста (W. Nernst, 1906))».

Зрозуміло, що таке пояснення для науковця є достатнім, але для студента воно потребує подальших пояснень. Тому, після формулювання теореми Нернста та доведення її наслідків, потрібно зробити аналіз теореми з позиції статистичної фізики, який можна виконати, наприклад, наступним чином.

Після вивчення другого закону термодинаміки студенти знають, що ентропія – це адитивна функція стану, яка є мірою нерегульованості системи. Зрозуміло, що найбільш неупорядкованим є газоподібний стан речовини. Яку б речовину ми не взяли, газова фаза є найбільш високотемпературною і їй відповідає максимальне значення ентропії. Коли ми все більш і більш знижуємо температуру, система, як правило, переходить спочатку в рідкий стан, потім – кристалізується, відповідно й ентропія зменшується. По мірі подальшого зниження температури коливання атомів (іонів) у вузлах кристалічної решітки поступово зменшуються. При певній температурі речовина може перейти в іншу кристалічну фазу, яка енергетично більш стійка, як наприклад, олово при 20°C переходить із білої модифікації в сіру – з іншим типом кристалічної решітки. Яскравим прикладом збільшення впорядкованості при зниженні температури є поведінка сплаву Cu-Ag. При високих температурах атоми Cu і Ag випадковим чином розподілені по вузлових точках кубічної решітки, але при низьких температурах спостерігається тенденція до переходу у впорядкований стан, у якому атоми Cu і Ag чергуються у вузлах решітки. При певній температурі відбувається навіть фазовий перехід, в результаті якого збільшується впорядкованість фази, стабільної при нижчій температурі. Тенденція до впорядкованості пояснюється тим, що енергія впорядкованого кристала менше енергії більш безладної кристалічної структури. Іншим прикладом впорядкованості структури при зниженні температури є існування феромагнітного стану різних магнітних речовин. При охолодженні у точці Кюрі ці речовини переходять у більш впорядкований стан, в якому всі елементарні магнітики паралельні один одному. Як показують експериментальні дослідження, багато речовин, парамагнітних при звичайних температурах, виявляють цю тенденцію при зниженні температури.

Отже, у всіх цих прикладах ми бачимо однакову картину: чим нижча температура, тим сильніше виявляється тенденція до реалізації стану з можливо повнішою впорядкованістю і найнижчою енергією та ентропією.

Як відомо, термодинамічні системи по мірі зниження температури потрібно розглядати із квантових позицій і при достатньо низькій температурі відносна відстань між рівнями енергії системи зростає, залишаються збудженими лише рівні з малими квантовими числами. Тому для основного рівня енергії системи ( $E_0$ ) ймовірність заповнення цього рівня дорівнює:

$$\omega_i(E_0) = \frac{e^{-\frac{E_0}{\theta}} g(E_0)}{e^{-\frac{E_0}{\theta}} g(E_0)} = 1,$$

а для всіх інших рівнів ймовірність дорівнює нулю. Причому для всієї системи не має різниці із яких частинок система складається: бозонів чи ферміонів. У першому випадку всі частинки переходять на нульовий рівень. В випадку фермі-частинок вони попарно займають всі свої найнижчі рівні, але для всієї системи значення енергії всіх її фермі-частинок – це нульовий рівень. Це є віддзеркаленням типово квантових властивостей системи. Ентропія системи в статистичній фізиці вводиться за означенням виразом  $S = k \ln g$ . Тому для основного рівня з енергією  $E_0$  маємо:

$$S = \lim_{T \rightarrow 0} S(T) = k \lim_{T \rightarrow 0} \ln g_0.$$

У квантовій механіці доводиться, що основний рівень більшості систем є невинродженим, тобто  $g_0 = 1$ . Тоді при  $T \rightarrow 0$  ентропія прямує до нуля: ( $S \rightarrow 0$ ). Якщо ж основний рівень є винродженим з величезною кратністю, рівною, наприклад, числу частинок:  $g_0 = N$ , то і в цьому випадку, враховуючи мале значення постійної Больцмана ( $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$ ), можна вважати, що  $S \rightarrow 0$  при  $T \rightarrow 0$ .

Таким чином, теорема Нернста є логічним наслідком загальних положень статистичної фізики квантових систем. Якби макроскопічні системи не

володіли квантовими властивостями, то при будь-якій температурі їх енергія змінювалась неперервно. Тому, якою б низькою не була температура, енергія теплового збудження ( $kT$ ) була б нескінченно великою у порівнянні з нескінченно малими рівнями, на які можна розділити енергетичні неперервні стани класичної системи. Тобто кінцевому інтервалу енергії ( $kT$ ) відповідала б нескінченно велика термодинамічна ймовірність. Тому й ентропія прилюбій наднизькій температурі була б скінченною.

В природі існують тіла, які навіть при абсолютному нулю температури не переходять у рівноважний стан і їх ентропія не дорівнює нулю. Але це не є порушенням третього закону термодинаміки – просто до таких систем не можна застосовувати цей закон.

На останок зазначимо, що у наш час накопичилось достатньо багато навчально-методичної літератури зі статистичної фізики й термодинаміки. Причому термодинамічний і статистичний методи, як правило, розглядаються окремо. Це створює у студентів помилкове уявлення про існування двох, не пов'язаних між собою наук: термодинаміки й статистичної фізики. Цьому сприяють навчальні програми, назва навчальної дисципліни (термодинаміка й статистична фізика), назви кафедр і навіть державні стандарти. Традиційний розрив цих двох методів у професійній підготовці не лише вчителів фізики, але й фізиків-дослідників, не ліквідується, навіть поглиблюється, незважаючи на те, що у науковій літературі термодинамічний і статистичний методи дослідження є двома взаємодоповнюючими методами єдиного розділу фізики - статистичної термодинаміки (а можливо й більш точною буде назва – статистична фізика). У найбільш відомому курсі з теоретичної фізики Л.Д. Ландау не існує навіть розділу «Термодинаміка».

Розглядаючи будь-які макроскопічні системи з позицій статистичної фізики, можна одержати наслідки, які за не лише фізичним змістом, але й аналітично збігаються з основами термодинаміки – трьома її законами (початками). Тому, на наш погляд, назва розділу теоретичної фізики -

«термодинаміка та статистична фізика» в педагогічних університетах не відповідає сучасному стану науки і при викладенні цього розділу потрібно уникати виокремлення питань, які традиційно відносяться до термодинамічного методу, а розглядати їх в контексті наслідків статистичного аналізу макроскопічних систем.

#### *Література*

1. Л.Д. Ландау и Е.М. Лифшиц. *Статистическая физика*. М.: Наука, 1964, -567 с.
2. А.И. Ансельм. *Основы статистической физики и термодинамики*. – М.: Наука, 1973, -423с.
3. Ч. Киттель. *Статистическая термодинамика*. – М.: Наука, 1977, - 335с.

#### *Аннотация*

*Рассматривается методика изложения темы «третий закон термодинамики».*

*Ключевые слова: третий закон термодинамики, энтропия, абсолютный нуль температур.*

#### *Annotation*

*Methodology of exposition of theme is examined the «third law of thermodynamics».*

*Keywords: the third law of thermodynamics, entropy, absolute pitch of temperatures.*