

При высоких температурах в области притяжения  $r > d$ ,  $u(r) \ll kT$  и  $e^{-u/kT} \approx 1$ . В области отталкивания  $r < d$ ,  $u(r) \gg kT$  и  $e^{-\frac{u}{kT}} \ll 1$ . При этом все подинтегральное выражение в (34,3) отрицательно и  $\beta - T \frac{d\beta}{dT} < 0$ . При низких температурах в области притяжения  $r > d$ ,  $|u(r)| \gg kT$  и  $\frac{u(r)}{kT} \gg 1$ . При этом подинтегральное выражение положительно и

$$\beta - T \frac{d\beta}{dT} > 0.$$

Таким образом,  $\chi < 0$  и температура газа при дросселировании повышается при высоких температурах;  $\chi > 0$  и температура газа при дросселировании понижается при низких температурах. При некоторой температуре, именуемой точкой инверсии данного газа, его коэффициент  $\chi = 0$ . Осуществляя дросселирование при температурах ниже точки инверсии, можно охлаждать газы до весьма низких температур. Дросселирование является одним из широко распространенных методов охлаждения газов.

### § 35. Третье начало термодинамики

Рассмотрим поведение некоторой макроскопической (термодинамической) системы при весьма низких температурах. Мы будем считать, что система находится в состоянии статистического равновесия с энергией  $\epsilon$ , так что ее энтропия определяется формулой Больцмана. Пусть возможные значения энергии системы (ее энергетические уровни) образуют последовательность  $\epsilon_0, \epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3 \dots$ , где  $\epsilon_0$  — наименьшая возможная энергия (нормальный уровень системы), а  $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3 \dots$  — возбужденные энергетические уровни. Уровни энергии весьма быстро сближаются с ростом возбуждения. Однако чрезвычайно важным является то обстоятельство, что расстояние  $\epsilon_1 - \epsilon_0 = \Delta\epsilon$  между нормальным и первым возбужденным уровнями является конечной, хотя и чрезвычайно малой величиной.

Если температура системы достаточно низка, так что тепловая энергия  $kT$  значительно меньше расстояния между нижним и первым возбужденным уровнями, т. е.  $kT \ll \Delta\epsilon$ , то тепловые возбуждения системы недостаточны для того, чтобы система могла попасть в состояние  $\epsilon_1$ . Поэтому при весьма низкой температуре система должна находиться в состоянии с наименьшей энергией  $\epsilon_0$ . Термодинамическая энергия системы равна, очевидно,

$$E_0 = \epsilon_0 \quad (35,1)$$

и не зависит от температуры (при  $T \ll \frac{\Delta \epsilon}{k}$ ). Отсюда следует, что теплоемкость системы при постоянном объеме

$$C_V = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial \epsilon_0}{\partial T} \right)_V = 0. \quad (35,2)$$

Найдем теперь энтропию системы. По формуле Больцмана энтропия равна

$$S = k \ln \Omega_0, \quad (35,3)$$

где  $\Omega_0$  — число состояний системы с энергией  $\epsilon_0$ . Но при абсолютном нуле равновесная система находится во вполне определенном состоянии, энергия которого точно равна  $E_0$ . Мы знаем, однако, что если энергия системы точно определена, то тем самым определено состояние системы. Поэтому число состояний с энергией  $\epsilon_0$  равно просто единице<sup>1)</sup>. Тогда из формулы (35,3) следует, что энтропия системы при абсолютном нуле равна нулю,

$$S = 0 \quad \text{при} \quad T \rightarrow 0. \quad (35,4)$$

Условие (35,4) было впервые установлено Нернстом и получило название третьего начала термодинамики, или тепловой теоремы Нернста. Оно было выведено не статистически, а на основе анализа экспериментальных данных, в частности, по тепловым эффектам химических реакций при низких температурах.

Условие (35,4) не является следствием первого и второго начал термодинамики. Вместе с тем его роль в современной термодинамике весьма существенна.

Как мы указывали уже в § 33, для определения значения термодинамических потенциалов из эмпирических или статистических данных нужно знать их значение при абсолютном нуле. Третье начало позволяет это сделать.

Необходимо подчеркнуть, что третье начало термодинамики тесно связано с квантовым характером системы. Если бы рассматриваемая нами система подчинялась законам классической механики, то ее энергия изменялась бы непрерывно. Поэтому, как бы ни была низка температура  $T$ , энергия теплового возбуждения  $kT$ , имеющаяся в системе, была бы бесконечно велика по сравнению с бесконечно малым расстоянием, на которое разделены энергетические уровни в классической системе. Конечному интервалу энергии  $kT$  соответствовало бы бесконечно большое число возможных состояний  $\Omega$ . При этом энтропия

<sup>1)</sup> Если случайно состояние с энергией  $\epsilon_0$  является вырожденным и энергией  $\epsilon_0$  обладает несколько состояний, то дело не изменяется. Если  $\Omega_0(\epsilon_0)$  — небольшое число, то  $k \ln \Omega_0(\epsilon_0)$  практически равно нулю ввиду крайней малости  $k$ .

была бы велика при любой как угодно низкой (но конечной) температуре.

Квантовый характер реальных систем, весьма слабо проявляющийся при высоких температурах, приобретает, как мы видим, первостепенное значение при очень низких температурах. Это находится в полном согласии с общими положениями, высказанными в § 1. Недостатком этого рассуждения является то обстоятельство, что оно не учитывает флуктуаций в системе при низкой температуре.

При низкой температуре  $T \rightarrow 0$  число эффективных степеней свободы становится малым и в системе возможны значительные флуктуации. Поэтому неясно, можно ли вообще говорить о задании в системе средних величин, в частности термодинамических функций.

Нужно еще сказать несколько слов по поводу постоянной энтропии. Хотя мы и пишем  $S = 0$  при  $T \rightarrow 0$ , фактически следовало бы формулу (35,4) писать в виде (см. § 24)

$$S \rightarrow \text{const} \text{ при } T \rightarrow 0. \quad (35,5)$$

Постоянная в формуле (35,5) не может быть определена, поскольку она является произвольной постоянной интегрирования.

Значение постоянной в (35,5) не зависит от давления, объема и других параметров, характеризующих состояние системы. В каком бы состоянии ни находилось вещество — в виде химического соединения или чистого вещества, при большой или малой плотности и т. п., — значение этой постоянной будет одним и тем же.

Разность энтропий двух термодинамических состояний одной системы, которые отличаются различными значениями параметров, стремится к нулю при  $T \rightarrow 0$ . Так, например, энтропия  $S_1$  смеси двух молей элементов  $A$  и  $B$  и энтропия  $S_2$  одного моля их соединения  $AB$  равны друг другу при  $T \rightarrow 0$ .

Именно такого типа утверждение следует из тех опытных данных, которые позволили установить третье начало в термодинамике. Довольно часто приходится встречаться с утверждением о том, что с помощью третьего начала термодинамики можно определить постоянную интегрирования в формуле для энтропии и тем самым определить ее абсолютное значение. Рассуждения этого параграфа и § 24 ясно показывают, что абсолютная величина энтропии не имеет физического смысла: энтропия по самому своему существу определена с точностью до произвольной постоянной.

Смысл третьего начала состоит не в том, что оно позволяет находить абсолютное значение энтропии, а в том, что оно устанавливает постоянство ее при  $T \rightarrow 0$  (в смысле независимости от параметров, характеризующих состояние). Значение этой

постоянной может быть выбрано за начало отсчета значений энтропии.

Часто третье начало термодинамики формулируют как принцип недостижимости абсолютного нуля. Такая формулировка вытекает из условия (35,4). Если энтропия системы  $S = 0$ , то с ее помощью можно построить вечный двигатель второго рода, с помощью цикла из двух адиабат  $S = S_1$  и  $S = S_2$ , соединенных изотермой  $T = 0$  (на которой  $S = 0$ ) и второй произвольной изотермой. Однако нужно заметить, что недостижимость абсолютного нуля не противоречит принципиальной возможности получения температур, как угодно мало отличающихся от  $T = 0$ .

В ходе предыдущих рассуждений считалось, что система находится в состоянии равновесия. Однако мы не делали никаких предположений относительно ее агрегатного состояния. Полученное нами выражение (35,4) должно быть справедливо в равной мере для твердых, жидких или газообразных систем.

Существует только одна система, остающаяся жидкой вблизи абсолютного нуля — гелий II. Что же касается газов, то все обычные газы при достаточном давлении конденсируются задолго до тех низких температур, при которых энтропия стремится к нулю. Поэтому упругость насыщенного пара над твердым телом при  $T \rightarrow 0$  совершенно ничтожна. Существуют, однако, системы, которые можно условно считать газообразными при  $T \rightarrow 0$ . Это прежде всего электронный газ в металлах, свойства которого будут нами более подробно рассмотрены в § 79—80.

Все обычные вещества при достаточно низкой температуре переходят в твердое состояние. Нужно заметить, что, помимо истинных твердых тел — кристаллов, довольно много веществ находится в твердообразном, или аморфном, состоянии. Хотя аморфные тела могут обладать рядом свойств, очень сходных со свойствами истинно твердых тел, они в действительности представляют собой переохлажденные жидкости. На свойствах переохлажденных жидкостей мы остановимся несколько ниже.

Справедливость третьего начала термодинамики проверялась на опыте разнообразными способами для большого числа веществ. Хотя опытные данные, подтверждающие справедливость третьего начала термодинамики, не являются еще столь многочисленными и разносторонними, как опытные данные, подтверждающие второе начало, они не оставляют никакого сомнения в его справедливости. Наиболее точным методом проверки является изучение химических равновесий при низких температурах.

Для ряда веществ были проведены прямые измерения теплоемкости, на основе которых были найдены значения энтропии; последние сравнивались с теоретически вычисленными на основе

предположения  $S = 0$  при  $T \rightarrow 0$ . Примером результатов такой прямой проверки служит табл. 1.

Таблица 1

## Энтропия HCl из экспериментальных калориметрических данных

Агрегатное состояние	Интервал температур	Метод нахождения	Энтропия, $\frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{град}}$
Твердая	0—16° К	Экстраполяция кривой, полученной при более высоких температурах	0,30
»	16—98,36° К	Из измеренных значений теплоемкости . . . . .	7,06
»	98,36° К	Скрытое тепло . . . . .	2,89
	Фазовый переход в другую кристаллическую модификацию		
»	98,36—158,91° К	Из теплоемкости . . . . .	5,05
»	158,91° К—плавление	Скрытое тепло . . . . .	3,00
Жидкая	158,91—188,07° К	Из теплоемкости . . . . .	2,35
»	188,07° К—кипение	Скрытое тепло . . . . .	20,52
		Итого . . . . .	41,17
Газообразная	188,17° К	Измеренная энтропия	41,2
	189,17° К	Вычисленная теоретически с поправкой на неидеальность газа . . . . .	41,3

Наконец, для многих веществ производилась экспериментальная проверка некоторых следствий из третьего начала. Так, например, из условия (35,4) вытекает также, что

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = 0 \text{ при } T \rightarrow 0.$$

Но

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = - \frac{\partial^2 \Phi}{\partial p \partial T} = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$

Поэтому из третьего начала термодинамики следует, что коэффициент теплового расширения должен обращаться в нуль при  $T \rightarrow 0$ . Измерения его для ряда кристаллов (алмаз, HCl, Si и др.) полностью подтвердили этот вывод.

Однако для ряда веществ измерения энтропии показали, что условие  $S = 0$  при  $T \rightarrow 0$  оказывается невыполненным. Число таких веществ сравнительно велико. К ним относятся все аморфные тела, сплавы, а также ряд химических соединений: CO, NO, H<sub>2</sub>O и т. д. Существование таких многочисленных исключений

из третьего начала заставляло высказывать сомнение в его общей применимости. Статистическая интерпретация третьего начала позволила выяснить истинное происхождение таких нарушений.

При выводе третьего начала мы предполагали, что наша система находится при абсолютном нуле в состоянии равновесия и при стремлении температуры к нулю переходит в состояние с наименьшей энергией  $\epsilon_0$ . Существуют, однако, системы, не находящиеся в равновесии при  $T \rightarrow 0$ , к которым неприменимо третье начало термодинамики. Эти системы обладают при абсолютном нуле энтропией, отличной от нуля.

Мы говорили уже, что время релаксации может изменяться в чрезвычайно широких пределах и в ряде случаев достигать очень больших значений. Это особенно относится к низким температурам, когда тепловая энергия невелика. При этом установление состояния равновесия происходит особенно медленно. Для конкретности представим себе, что наша система построена из двухатомных молекул (например, молекул CO), образующих

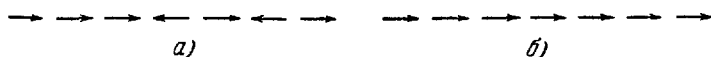


Рис. 43.

правильную кристаллическую решетку. На рис. 43 каждая молекула схематически изображена стрелочкой, один конец которой изображает атом углерода, а второй — кислорода. Возможны два типа ориентации молекул CO в решетке, схематически изображенные на рис. 43, а и б.

В одном случае имеется совершенно беспорядочная ориентация молекул, в другом — регулярная. Все свойства атомов углерода и кислорода настолько близки, что между обоими видами кристалла, с правильно и хаотически ориентированными молекулами, имеется весьма незначительное различие. Их симметрия и основные свойства совершенно идентичны. Различие в энергиях обоих состояний весьма невелико. Полному равновесию при  $T \rightarrow 0$  соответствует состояние с регулярной ориентацией молекул, энергия которого оказывается несколько ниже, чем энергия состояния с хаотической ориентацией. Однако при более высоких температурах равновесной является хаотическая ориентация молекул. CO кристаллизуется при относительно высокой температуре, когда хаотическое распределение ориентаций является равновесным. При понижении температуры до  $T \ll \frac{\Delta \epsilon}{k}$  оно оказывается неравновесным, так что молекулы должны были бы перейти в состояние с правильной ориента-

ций. Однако переход молекул из хаотического в регулярное распределение при низких температурах происходит настолько медленно, что при разумно больших временах наблюдения полное равновесие не успеет установиться. Система при сколь угодно низкой температуре будет находиться в состоянии с беспорядочной ориентацией молекул. Это состояние будет фактически реализующимся состоянием с наименьшей возможной энергией. Оно не является равновесным, поскольку при регулярной ориентации энергия системы была бы еще меньшей, но вместе с тем при низких температурах, когда скорость процесса ориентации становится весьма малой, в этом состоянии система может находиться чрезвычайно долго (практически как угодно долго). Состояние с хаотическим распределением ориентаций является, таким образом, метастабильным состоянием. К системе, находящейся в метастабильном состоянии, неприменимы приведенные выше рассуждения, и ее энтропия не удовлетворяет условию (35,4).

Не представляет труда нахождение энтропии системы с вполне беспорядочным расположением молекул. Каждая молекула с равной вероятностью может находиться в двух состояниях, отличающихся только разной ориентацией. Если система содержит  $N$  молекул, то полное число состояний равно, очевидно,  $\Omega_0 = 2^N$  (при этом ввиду простоты задачи нет надобности выражать это число через фазовый объем). Энтропия системы при абсолютном нуле равна

$$S_{T \rightarrow 0} = k \ln \Omega_0 = k \ln 2^N = Nk \ln 2 = 1,38 \frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{град}}.$$

Измеренное значение энтропии СО при  $T \rightarrow 0$ , в хорошем согласии с теорией, оказывается равным  $1,1 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ . Мы видим, что энтропия системы действительно отлична от нуля, причем ее величина близка к теоретической.

Третье начало термодинамики имеет очень большое значение для нахождения значений термодинамических функций. При его практическом использовании нужно, однако, всегда иметь в виду то, что оно относится лишь к системам, находящимся в равновесном состоянии, и неприменимо к метастабильным системам. Приведенный пример не является единичным. В § 54 мы вернемся еще к вопросу о поведении систем при низких температурах и приведем другие примеры кажущихся отклонений от третьего начала термодинамики. Во всяком случае, возможность применения третьего начала термодинамики часто бывает не очевидной и требует большой осторожности. До появления статистического вывода третьего начала, когда не были еще выяснены границы его применимости, неосмотрительное

применение третьего начала к метастабильным системам приводило к противоречиям, о которых было сказано выше.

Нужно еще заметить, что, хотя третье начало термодинамики является весьма важным положением, степень его важности для науки вряд ли можно сравнивать со степенью важности второго начала. В этом смысле термин «третье начало» является не вполне удачным.

### § 36. Статистический характер второго начала термодинамики

В предыдущих параграфах мы установили, что закон возрастания энтропии, представлявший в термодинамике непосредственное обобщение результатов опытов, приобретает новое, более глубокое и вместе с тем ясное содержание в свете рассуждений статистической физики. Закон возрастания энтропии с точки зрения статистической физики представляет выражение статистических закономерностей, проявляющихся в системах, состоящих из очень большого числа молекул. В этих системах благодаря силам межмолекулярного взаимодействия всегда происходит переход из менее вероятных в более вероятные состояния до тех пор, пока система не приходит в наиболее вероятное состояние — состояние полного статистического равновесия. Этот переход из неравновесного состояния в равновесное совершается путем сложных процессов, в которых принимает участие огромное число молекул. Механизм установления равновесия и характер происходящих при этом процессов во многих отношениях зависят от конкретных свойств системы.

Простейшим примером может служить установление равновесия — молекулярного хаоса — в идеальном газе. Молекулярный хаос устанавливается в результате соударений молекул со стенкой и между собой.

Сейчас нас будет интересовать вопрос не о том, как именно установится равновесие в системе, а лишь тот факт, что оно обязательно установится за тот или иной промежуток времени. Мы видели, что статистическая формулировка второго начала термодинамики отличается от термодинамической в одном весьма важном отношении: в ней употреблены слова: «наиболее вероятным ходом процессов», тогда как в термодинамике говорится просто о ходе процессов. Формулировка статистической физики имеет значительно менее категорический характер. Она нисколько не исключает, а наоборот, предусматривает возможность процессов, в ходе которых система переходит из более вероятного в менее вероятное состояние и энтропия ее уменьшается. Существование таких процессов, названных флуктуациями, полностью отрицается в термодинамической формулировке второго начала.