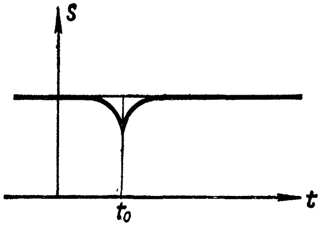

Рис. 18

дательные данные показывают, что, чем дальше проникает наш взор, тем более неравновесным оказывается состояние материи.

Полное выяснение законов эволюции Вселенной — дело будущего. Тогда, вероятно, и будет дано исчерпывающее опровержение гипотезы о «тепловой смерти мира». Имеющий сейчас место процесс расширения Вселенной по современным представлениям не стационарен и, возможно, обратим: расширение может смениться сжатием.

Со вторым началом часто связывают представление о направленности времени. Следует обратить внимание, что асимметрия по отношению к прошлому и будущему закона возрастания энтропии для каждой конкретной системы в известной степени связана с отсутствием симметрии в самой постановке задачи. Начальное состояние неравновесно, но откуда оно взялось? Если оно было приготовлено искусственно, то в прошлом система подвергалась воздействию извне, а в будущем — предоставлена самой себе. Если же предположить, что начальное неравновесное состояние возникло самопроизвольно в результате флуктуаций, то тогда можно рассуждать следующим образом. Флуктуация есть отклонение от равновесия, и, следовательно, до настоящего момента, когда равновесие нарушено, система была в равновесии. Соответствующий график изменения энтропии условно изображен на рисунке 18. Очевидно, что в целом изменение энтропии не обнаруживает асимметрии по отношению к прошлому и будущему. Поэтому нет простой связи между «стрелой времени» и возрастанием энтропии в ограниченных системах.

В заключение следует отметить, что сама природа статистической закономерности трактуется иногда не однозначно. Одна точка зрения состоит в том, что физическая статистика есть способ преодоления нашего незнания подробностей в системе (множество уравнений, начальных условий и т. д.). Другая же предполагает принципиальную неопределенность параметров составляющих систему микрочастиц — принципиальную случайность их значений, обусловленную взаимодействием. И хотя эти подходы не отражаются на конкретном содержании теории, в методологическом плане они различны. Причем вторая точка зрения согласуется с квантовой теорией.

§ 11. ТРЕТЬЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

11.1. Формулировка и статистическое обоснование третьего начала термодинамики

Основную роль в термодинамике играют первое и второе начала. Третье начало, к изучению которого приступаем в этом параграфе, имеет меньшее значение. Однако без него термодинамика не полна и невозможен ряд ее приложений. Третье начало связано с квантовыми особенностями термодинамических систем, а именно с дискретностью спектра их энергии и наличием основного состояния с наименьшей энергией для системы.

Воспользуемся каноническим распределением (7.16). Вероятность обнаружения системы в состоянии с энергией ε_i:

$$W(\varepsilon_i) \sim \Omega(\varepsilon_i)\, e^{-\varepsilon_i/kT}.$$

Очевидно, что при $T \to 0$ $W(\varepsilon_i) \to 0$ при всех ε_i, кроме $\varepsilon_i = 0$. Это означает, что состояние с предельно низкой температурой $T = 0$ есть состояние с наименьшей энергией, т. е. основное энергетическое состояние системы (от этого уровня ведется отсчет энергии).

Статистический вес состояния $\Omega(\varepsilon)$ убывает с уменьшением энергии. Для замкнутой системы, находящейся в основном квантовом состоянии, энтропия минимальна:

$$\lim_{T\to 0} S = k \ln \Omega(\varepsilon_{\min}).$$

Для многих систем основное состояние не вырождено, и $S(0) = 0$.

Указанные соображения являются статистическим обоснованием третьего исходного положения феноменологической термодинамики. Запишем формулировку этого принципа: *энтропия всякой равновесной системы при температуре, стремящейся к абсолютному нулю, приближается как к пределу к некоторому постоянному значению, одному и тому же для всех систем и не зависящему от способа охлаждения.* (Это предельное значение можно положить равным нулю. Поэтому говорят, что энтропия любой системы стремится к нулю при $T \to 0$.)

Согласно третьему началу термодинамики при любом равновесном процессе охлаждения

$$\lim_{T\to 0} S(T) = \lim_{T\to 0} \int_0^T \frac{\delta Q}{T} = \lim_{T\to 0} \int_0^T \frac{C(T)\, dT}{T} = S(0).$$

Чтобы интеграл не расходился, необходимо равенство нулю предела:

$$\lim_{T\to 0} C(T) = 0.$$

Зависимость теплоемкости от температуры для твердых тел может быть прослежена экспериментально вплоть до температур, весьма близких к абсолютному нулю. Было обнаружено, что при низких температурах $C(T) \sim T^3$. Этот результат и другие опытные данные представляют собой экспериментальное обоснование третьего начала термодинамики.

11.2. Недостижимость абсолютного нуля температуры

Эквивалентной формулировкой третьего начала является положение о недостижимости абсолютного нуля температуры.

Охлаждение любого тела производится либо путем теплообмена, либо за счет совершения положительной работы. Если охладить какую-то систему до температуры, более низкой, чем те, которые имеют

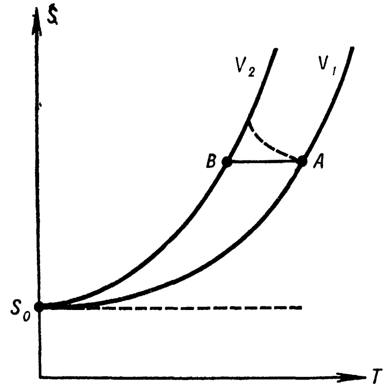

Рис. 19

все окружающие тела, то дальнейшее понижение температуры возможно только за счет работы. Наиболее эффективное остывание будет при равновесном адиабатическом процессе. Обсудим в качестве примера адиабатическое расширение.

На рисунке 19 представлены две кривые $S(T)$ (при температурах, близких к абсолютному нулю). Для удобства положено $S(0) = S_0$. Кривые соответствуют двум разным объемам системы V_1 и V_2. Это две изохоры, заданные в переменных S и T. При $T = 0$ они должны сливаться в точке ($T = 0$; $S = S_0$). Поскольку при $T \neq 0$.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T}\frac{\delta Q_V}{\partial T} = \frac{1}{T}\frac{C_V dT}{\partial T} = \frac{C_V}{T} > 0,$$

изохорические кривые идут монотонно вверх.[1]

Переход AB совершается при постоянной энтропии. Он соответствует обратимому адиабатическому расширению. При таком увеличении объема система совершает работу за счет внутренней энергии $\delta A = -\delta U$ и поэтому ее температура может только понижаться. При любом другом процессе расширения система будет получать теплоту и ее энтропия будет возрастать (см. пунктир на рис. 19).

Как легко видеть, никакая прямая, параллельная оси абсцисс и проходящая через точку ($T = 0$; $S = S_0$), не пересекает изохору $V = V_1$ еще в какой-нибудь точке. Отсюда следует невозможность достичь абсолютного нуля обратимым адиабатическим переходом, а следовательно, и любым другим способом. (Состояния, сколь угодно близкие к абсолютному нулю, в принципе могут быть получены.) Если работа связана не с изменением объема, а любых других внешних параметров, то справедливость вывода о недостижимости нулевой абсолютной температуры доказывается аналогичными рассуждениями.

11.3. Следствия из третьего начала термодинамики

Из третьего начала следует невозможность построения тепловой машины Карно, КПД которой $\eta = 1$. Заметим, что из равенства

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$$

вытекает, что при $T_2 \to 0$ и $Q_2 \to 0$. Поэтому при $\eta = 1$ вся теплота превращается в работу. Но абсолютный нуль недостижим, отсюда

[1] Положительность теплоемкости C_V будет доказана в § 28.1.

получаем невозможность построения вечного двигателя с КПД, равным единице (третьего рода).

Поскольку при любом равновесном процессе приближения к абсолютному нулю получается в пределе одна и та же постоянная S_0, постольку следует вывод: энтропия систем по мере приближения к абсолютному нулю перестает зависеть от всех параметров, кроме температуры. Как отражение этого факта две кривые на рисунке 19 при малых T сливаются в одну. Математически сделанное утверждение выражается формулой

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial S}{\partial a}\right)_T = 0,$$

где a — любая характеристика системы.

Как следствие отсюда получаем определенные сведения о поведении ряда величин при очень низких температурах (см. задачу 3.13). В сущности, в этом и заключается основное физическое значение третьего начала.

В заключение следует заметить, что вывод о стремлении энтропии к нулю справедлив для равновесных процессов. Для тел в неравновесном состоянии энтропия отлична от нуля и при самых низких температурах. Однако недостижимость абсолютного нуля остается в силе и для этого случая. Последовательная статистическая теория поведения макроскопических систем при $T \to 0$ встречает некоторые трудности, связанные с тем, что при низких температурах число эффективных степеней свободы становится малым, а поэтому возможны большие флуктуации. Преодоление этих затруднений связывается с дальнейшим развитием квантовой теории твердых и жидких тел.

Задачи к главе III

3.1. Процесс, в котором постоянна теплоемкость, называется политропическим. Найти уравнение политропы в переменных P и V для идеального газа.

Указание. Воспользоваться первым началом термодинамики и уравнением Клапейрона.

Ответ. $PV^n = \text{const}$, где $n = \dfrac{C_P - C}{C_V - C}$.

3.2. Найти работу политропического процесса.

Ответ. $A = \dfrac{m}{\mu}\dfrac{R}{1-n}\Delta T$.

3.3. Найти связь между изобарическим коэффициентом теплового расширения α_P, изотермическим коэффициентом сжимаемости β_T и термическим коэффициентом изменения давления при постоянном объеме K_V. По определению

$$\alpha_P = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P;\ \beta_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T;\ K_V = \frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V.$$

Решение.

В произвольном процессе

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP.$$