

свободной энергии $d\Psi$. Поскольку объем V остается неизменным, а частицы между собой не взаимодействуют, то при изменении N энергетические уровни ε_i и соответствующие им числа Z_i меняться не будут. Будут меняться только числа заполнения N_i . Поэтому для приращения энтропии из (82.5) получаем

$$dS = -k \sum_i \ln \frac{N_i}{Z_i - N_i} dN_i.$$

В состоянии равновесия имеет место соотношение (82.7), из которого следует $\ln \frac{N_i}{Z_i - N_i} = \frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}$ (так как $A = e^{-\frac{\mu}{kT}}$). Таким образом,

$$dS = -k \sum_i \frac{\mu - \varepsilon_i}{kT} d\bar{N}_i.$$

Сумма $\sum \varepsilon_i d\bar{N}_i$ дает приращение внутренней энергии dU . Кроме того, $\sum dN_i = d\sum N_i = dN$. В результате получим

$$T dS = -\mu dN + dU,$$

или

$$d\Psi = \mu dN.$$

Отсюда

$$\mu^* = \left(\frac{\partial \Psi}{\partial N} \right)_{T, V} = \mu. \quad (83.7)$$

То же справедливо и в статистике Бозе — Эйнштейна. Мы доказали, таким образом, что в распределениях (82.9) и (82.10) величина μ есть химический потенциал в термодинамическом смысле.

§ 84. Теорема Нернста

1. В 1906 г. термодинамика обогатилась новым фундаментальным законом, открытым Нернстом (1864—1941) эмпирическим путем. Этот закон получил название *тепловой теоремы Нернста*. Теорема Нернста не может быть логически выведена из остальных начал термодинамики, а потому ее часто называют *третьим началом термодинамики*. Мы не будем останавливаться на первоначальной формулировке теоремы, данной самим Нернстом. Она представляет только исторический интерес. Приведем сразу современную расширенную формулировку теоремы, принадлежащую в основном Планку.

Содержание теоремы Нернста сводится к двум утверждениям. Первое утверждение состоит в том, что *при приближении к абсолютному нулю энтропия стремится к определенному конечному пределу*. Поэтому имеет смысл говорить об энтропии тела при абсолютном нуле температуры. Нетривиальность этого утверждения станет

очевидной, если обратиться к термодинамическому определению энтропии

$$S - S_0 = \int_{T_0}^T \frac{\delta Q}{T}. \quad (84.1)$$

(Напомним, что интеграл берется по произвольному пути, квазистатически переводящему систему из начального (нулевого) состояния в конечное.) В подинтегральном выражении температура T стоит в знаменателе. Поэтому не очевидно, будет ли интеграл сходиться или нет при $T \rightarrow 0$. Все зависит от поведения δQ вблизи абсолютного нуля. Первая часть теоремы Нернста как раз и состоит в утверждении, что *интеграл сходится*.

Вторая часть теоремы Нернста утверждает, что *все процессы при абсолютном нуле температур, переводящие систему из одного равновесного состояния в другое равновесное состояние, происходят без изменения энтропии*. Из этого утверждения следует, что предел, к которому стремится интеграл (84.1) при $T \rightarrow 0$, не зависит от того, в каком конечном состоянии окажется система.

Объединяя обе части вместе, можно дать теореме Нернста следующую формулировку. *При приближении к абсолютному нулю приращение энтропии $S - S_0$ стремится к вполне определенному конечному пределу, не зависящему от значений, которые принимают все параметры, характеризующие состояние системы* (например, от объема, давления, агрегатного состояния и пр.).

Теорема Нернста относится только к термодинамически равновесным состояниям систем. К неравновесным и метастабильным состояниям она не применима. Примером могут служить аморфные твердые тела, например стекла, представляющие собой термодинамически неравновесные системы. Однако они переходят в термодинамически равновесное (кристаллическое) состояние крайне медленно — годами и даже в течение десятков и сотен лет. В этом смысле они и являются метастабильными. Когда говорят о неприменимости к ним теоремы Нернста, то имеют в виду, что эти тела находятся в термостате, охлажденном до абсолютного нуля, и пришли в температурное равновесие с ним. Строго говоря, к неравновесным, в частности, метастабильным состояниям понятие температуры не применимо. При абсолютном нуле находится термостат, а не само тело. Если бы температура понималась только в таком строго термодинамическом смысле, то указание на неравновесность и метастабильность состояния при формулировке теоремы Нернста было бы излишним.

Если *условиться* энтропию всякой равновесной системы при абсолютном нуле температур считать равной нулю, то всякая неоднозначность в определении энтропии исчезнет. Энтропия, определенная таким образом, называется *абсолютной энтропией*. Теорема Нернста может быть, следовательно, сформулирована следующим образом. *При приближении к абсолютному нулю абсолютная энтропия*

системы стремится также к нулю независимо от того, какие значения принимают при этом все параметры, характеризующие состояние системы. Следует, однако, подчеркнуть, что, вопреки распространенному мнению, такой выбор аддитивной постоянной в выражении для энтропии есть не более как произвольное соглашение. Энтропия по своей сущности всегда определена с точностью до произвольной аддитивной постоянной. Фактическое содержание теоремы Нернста никак не связано с выбором этой постоянной, а целиком сводится к тем двум утверждениям, которые были сформулированы выше.

2. Абсолютный нуль недостижим, поэтому о справедливости тепловой теоремы Нернста можно судить только по поведению вещества вблизи абсолютного нуля температур. Рассмотрим некоторые следствия теоремы Нернста, подтверждающие эту теорему.

Из первой части теоремы Нернста следует, что при приближении к абсолютному нулю теплоемкости C_P и C_V всех тел должны стремиться к нулю. В самом деле, допустим, например, что давление остается постоянным. Тогда $\delta Q = C_P(T') dT'$. Теорема Нернста требует, чтобы интеграл

$$\int_0^T \frac{\delta Q}{T'} = \int_0^T \frac{C_P(T')}{T'} dT'$$

сходился. Но это было бы невозможно, если бы при $T = 0$ теплоемкость C_P не обращалась в нуль. В противном случае можно было бы найти температурный интервал $0 \leq T' \leq T$, в котором теплоемкость C_P всюду отлична от нуля и, следовательно, сохраняет знак. Пусть C — минимальное значение модуля величины C_P в этом интервале. Тогда предыдущий интеграл по модулю был бы не меньше интеграла

$$\int_0^T \frac{C}{T'} dT' = C \int_0^T \frac{dT'}{T'},$$

который логарифмически расходится. Следовательно, должен был бы расходиться и исходный интеграл $\int \frac{C_P}{T'} dT'$, а это противоречит теореме Нернста. Получившееся противоречие и доказывает наше утверждение относительно C_P . Аналогично доказывается, что теплоемкость C_V должна вести себя так же.

Полученные следствия доказывают, что теплоемкости вещества обязательно должны зависеть от температуры. Классическая теория теплоемкостей приводит к противоположному выводу о независимости теплоемкости от температуры (см. §§ 66 и 68). Поэтому *теорема Нернста не может быть истолкована классически.*

3. Обратимся теперь к следствиям из второй части теоремы Нернста. Для этого воспользуемся термодинамическими соотношениями

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V.$$

Из теоремы Нернста следует, что при абсолютном нуле левые части этих соотношений обращаются в нуль. Должны быть равны нулю и правые части, а потому

$$\begin{aligned} \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P &\rightarrow 0, \\ \frac{1}{P_0} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V &\rightarrow 0. \end{aligned} \tag{84.2}$$

Это значит, что при приближении к абсолютному нулю для всех тел должны стремиться к нулю коэффициент теплового расширения и термический коэффициент давления.

Однако из уравнения Клапейрона следует, что оба коэффициента (84.2) должны оставаться постоянными вплоть до абсолютного нуля. Это противоречит теореме Нернста. Отсюда следует, что при очень низких температурах уравнение Клапейрона перестает выполняться даже в тех случаях, когда силы взаимодействия между молекулами газа сколь угодно малы. Далее, из второй формулы (84.2) видно, что вблизи абсолютного нуля давление газа практически не зависит от температуры, а является функцией одной только плотности. Если это имеет место, то говорят, что газ находится в состоянии вырождения, а сами газы называют вырожденными. Примером вырожденного газа могут служить свободные электроны в металлах уже при обычных температурах (см. § 71). Статистика Больцмана к вырожденным газам неприменима. Эти газы подчиняются либо статистике Ферми — Дирака, либо статистике Бозе — Эйнштейна, в зависимости от того, состоят ли они из фермионов или бозонов.

Внутренняя энергия газа в состоянии вырождения практически не зависит от температуры, а только от его плотности. Действительно, согласно термодинамике

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

Величины T и $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ стремятся к нулю при $T \rightarrow 0$. Давление P вырожденного газа, как мы видели, от температуры практически не зависит. Поэтому производная $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$, а с ней и внутренняя энергия U , становятся функциями одной только плотности. С этим и связано то обстоятельство, что электронный газ в металлах при обычных температурах не вносит сколько-нибудь заметного вклада в теплоемкость.

4. Теорему Нернста можно объяснить, если обратиться к вероятностной интерпретации энтропии с помощью формулы Больцмана (80.5). Для этого надо найти статистический вес состояния системы при абсолютном нуле. Классический подход здесь не годится. Он наверняка привел бы к противоречию с теоремой Нернста. Это связано с тем, что классическая механика, даже при абсолютном нуле температур, допускает непрерывное множество динамических состояний системы. Нужен квантовый подход. Будем понимать под квантовым состоянием состояние системы в целом. Саму систему будем предполагать замкнутой. При абсолютном нуле температур энергия системы минимальна. Число допустимых квантовых состояний системы при этом равно либо единице, если уровень минимальной энергии не вырожден, либо какому-то целому числу, равному кратности вырождения, если этот уровень вырожден. Тем же числом выражается и статистический вес состояния. Поэтому для энтропии по формуле Больцмана (80.5) получается *конечное значение*. Таково объяснение первой части теоремы Нернста. Дадим теперь объяснение второй части этой теоремы. При изменении внешних параметров, например объема или давления системы, квантовое состояние и энергия системы в этом состоянии изменяются. Кратные уровни могут частично или полностью расщепляться на простые уровни. Простые уровни могут соединяться в один кратный уровень. Однако *общее число простых уровней остается неизменным*. Система, если она находится в термодинамическом равновесии, при абсолютном нуле температур занимает самый низкий энергетический уровень, все прочие уровни для нее недоступны. Если при изменении внешних параметров кратность этого уровня не изменяется, то останется неизменным статистический вес, а с ним и энтропия системы, как того требует вторая часть теоремы Нернста. Если же кратность нулевого уровня изменится, то произойдет некоторое изменение и энтропии. Однако это изменение ничтожно, и им можно пренебречь. Например, если вместо простого уровня появится двойной, то статистический вес возрастет в 2 раза, а энтропия получит приращение $\Delta S = k \ln 2$. Оно ничтожно ввиду малости постоянной Больцмана k . Даже если бы кратность нулевого уровня изменилась в 10^{20} раз, то изменение энтропии составляло бы всего $\Delta S = 20k \ln 10 \approx 46k$. Это — также ничтожная величина. По мере возрастания температуры система переходит на высшие энергетические уровни. Статистический вес макросостояния резко возрастает. Начинает возрастать и энтропия.

ЗАДАЧА

Найти статистические веса ферми- и бозе-газов при абсолютном нуле температур. Убедиться, что эти газы удовлетворяют теореме Нернста.

Решение. Пусть $T = 0$. В случае ферми-газа можно указать энергетический уровень (с номером $i = n$), обладающий следующими свойствами. Энергетические уровни с номерами $i < n$ заполнены целиком, уровни с номерами $i > n$

свободны. Уровень с номером $i = n$ заполнен частично (или в частном случае полностью). Для заполненных уровней $N_i = Z_i$, для незаполненных $N_i = 0$. В обоих случаях все множители в произведении (82.3), за исключением n -го, равны единице. Множитель с номером n отличен от единицы, если соответствующий ему уровень заполнен частично. Итак,

$$G_{\Phi, -D} = \frac{Z_n!}{N_n! (Z_n - N_n)!}. \quad (84.3)$$

Аналогично для бозе-газа

$$G_{B, -\varepsilon} = \frac{(Z_1 + N - 1)!}{N! (Z_1 - 1)!}. \quad (84.4)$$

Если изменяется объем газа, то меняется энергия энергетических уровней. Однако числа Z_1, Z_n, N_n , а также общее число частиц N остаются неизменными. Остаются неизменными статистические веса и энтропии газов. К тому же заключению можно прийти непосредственно на основании формул (82.3) и (82.4), не преобразуя их к виду (84.3) и (84.4). Квантовый (но не классический) больцмановский газ также удовлетворяет теореме Нернста. Однако это замечание имеет чисто формальный характер, так как при абсолютном нуле температур статистика Больцмана неприменна.

§ 85. Квантовая теория теплоемкостей Эйнштейна

1. Квантовая теория в принципе устранила трудности, на которые натолкнулась классическая теория в вопросе о теплоемкости тел. Качественно этот вопрос уже был рассмотрен в § 69. Теперь рассмотрим его количественно. Будем представлять тело как систему N молекул, слабо взаимодействующих друг с другом. Применим к ней закон распределения Больцмана (81.13), предполагая, что энергетические уровни дискретны. Средняя энергия, приходящаяся на одну молекулу в состоянии термодинамического равновесия, определяется выражением

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{N} \sum N_i \varepsilon_i.$$

С учетом формулы (81.13) и условия нормировки $\sum N_i = N_0 \sum g_i e^{-\alpha \varepsilon_i} = N$ получим

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\sum \varepsilon_i g_i e^{-\alpha \varepsilon_i}}{\sum g_i e^{-\alpha \varepsilon_i}},$$

или

$$\bar{\varepsilon} = -\frac{1}{Z} \frac{dZ}{d\alpha} = -\frac{d}{d\alpha} (\ln Z), \quad (85.1)$$

где введено обозначение

$$Z = \sum g_i e^{-\alpha \varepsilon_i} = \sum g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}. \quad (85.2)$$

Выражение (85.2) называется *статистической суммой* или *суммой состояний* и играет важную роль в статистических исследованиях.

2. В качестве примера рассмотрим систему одномерных гармонических осцилляторов. Уровни энергии гармонического осциллятора простые и определяются формулой

$$\varepsilon_i = (i + 1/2) h\nu \quad (85.3)$$