

Trzecia zasada termodynamiki

Prof. dr Jarosław PIASECKI

Trzecia zasada termodynamiki dotyczy granicznych własności materii w obszarze niskich temperatur. Ma ona już dziś prawie osiemdziesięcioletnią historię, gdyż jest daleko idącym uogólnieniem twierdzenia o warunkach równowagi chemicznej podanego w 1906 roku przez Walthera Nernsta (1864—1941). Dlatego też często nadal nazywana jest twierdzeniem Nernsta.

W sformułowaniu trzeciej zasady podstawową rolę odgrywa pojęcie entropii wprowadzone do fizyki w połowie XIX wieku przez Rudolfa Clausiusa — autora jednego z klasycznych ujęć drugiej zasady termodynamiki. Dla dwu dowolnych stanów równowagi A i B układu termodynamicznego (ciała makroskopowego) różnica entropii, tradycyjnie oznaczanej literą S , wynosi

$$(1) \quad S(B) - S(A) = \int_{(A \rightarrow B)} \frac{dQ}{T}.$$

Całka występująca po prawej stronie sumuje stosunek ciepła dQ pochłanianego przez ciało do jego temperatury bezwzględnej T w jakimkolwiek procesie odwracalnym, przeprowadzającym układ ze stanu początkowego A do stanu końcowego B . Zgodnie z twierdzeniem Clausiusa, sformułowanym w 1854 roku, wartość tej całki nie zależy od wyboru procesu ($A \rightarrow B$). Wzór (1) określa więc jednoznacznie zmianę entropii $S(B) - S(A)$. Tym samym każdemu stanowi równowagi B układu możemy przypisać odpowiadającą mu wartość entropii $S(B)$, o ile dla pewnego ustalonego stanu A przyjmimy $S(A) = S_A$, gdzie S_A jest dowolnie wybraną stałą. Warto tu zwrócić uwagę na fakt, iż analogiczna dowolność pojawia się przy definiowaniu energii wewnętrznej. Zasada zachowania energii (pierwsza zasada termodynamiki) pozwala jedynie na określenie różnic energii dla różnych stanów równowagi. Zresztą tylko te różnice są mierzalne i mają sens fizyczny. Trzecia zasada termodynamiki określa zachowanie się entropii w granicy, gdy temperatura zmierza do zera bezwzględnego. Formuluje się ją następująco:

Entropia dowolnego układu termodynamicznego przyjmuje we wszystkich stanach odpowiadających temperaturze zera bezwzględnego tę samą minimalną, skończoną wartość S_0 . (Wartość stałej S_0 można przyjąć równą zeru.)

Jest to niezmiernie ogólne twierdzenie, pociągające za sobą bogate konsekwencje. Ich dyskusję rozpoczniemy od rozważania związku między entropią a molowym ciepłem właściwym $c_X(T)$, charakteryzującym odwracalny proces ogrzewania (lub ochładzania) układu w warunkach opisywanych przez stałe wartości parametru X (X — może oznaczać na przykład ustalone ciśnienie p lub objętość V). Dla N moli substancji ciepło pobierane z otoczenia przy małej zmianie temperatury dT wynosi

$$(2) \quad (dQ)_X = N c_X(T) dT.$$

Ze wzoru (1) otrzymujemy wówczas

$$(3) \quad S(T_2, X) - S(T_1, X) = N \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_X(T)}{T} dT.$$

Jeżeli ciepło właściwe w przedziale temperatur od T_1 do T_2 jest stałe, to otrzymujemy związek

$$(4) \quad S(T_2, X) - S(T_1, X) = N c_X \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

Równanie (4) obowiązuje w szczególności dla ciał stałych w temperaturach rzędu temperatury pokojowej ($T \sim 300$ K), gdzie (zgodnie z prawem Dulonga i Petita) ciepło właściwe przy stałej objętości ma wartość $c_V = 3 n R$ (R jest uniwersalną stałą gazową, a n liczbą jonów przypadających na jedną cząsteczkę). Dla niskich temperatur wzór (4) prowadzi jednak do sprzeczności z trzecią zasadą termodynamiki. Istotnie, fakt, iż granica $\lim_{T_1 \rightarrow 0} S(T_1, X) = S_0$ jest

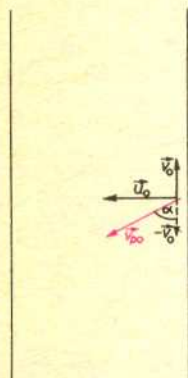
skończona (i niezależna od X) nie da się pogodzić z zachowaniem prawej strony równania (4), wykazującej przy $T_1 \rightarrow 0$ K rozbieżność logarytmiczną. Z trzeciej zasady termodynamiki wynika więc, że klasyczne prawo Dulonga i Petita nie może obowiązywać w niskich temperaturach. Występująca we wzorze (3) całka jest rozbieżna przy $T \rightarrow 0$, o ile granica $\lim_{T \rightarrow 0} c_X(T)$ jest różna od zera. Trzecia zasada termodynamiki prowadzi więc do wniosku, że:

Wszystkie ciepła właściwe dążą do zera, gdy temperatura obniża się do zera bezwzględnego.

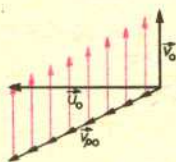


Rozwiązanie zadania F 160. Prędkość pudełka względem taśmy w chwili początkowej wynosi $v_{p0} = \sqrt{u_0^2 + v_0^2}$ i tworzy kąt α z jej brzegiem (rys. 1). Następnie, w wyniku działania siły tarcia prędkość ta maleje od v_{p0} do zera zachowując stały kierunek względem taśmy (pudełko względem taśmy porusza się po linii prostej). Chwilowa prędkość pudełka względem ziemi jest sumą (wektorową) prędkości względem taśmy i stałej prędkości ruchu taśmy v_0 . Koniec wektora prędkości względem ziemi leży zawsze na odcinku łączącym końce wektorów v_0 i u_0 (rys. 2), a więc prędkość minimalna jest prostopadła do v_{p0} i jej wartość wynosi

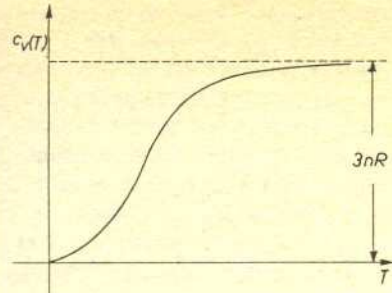
$$u_{min} = \frac{u_0 \cdot v_0}{\sqrt{v_0^2 + u_0^2}} = \frac{2}{\sqrt{5}} \frac{m}{s} \left(\approx 0,9 \frac{m}{s} \right).$$



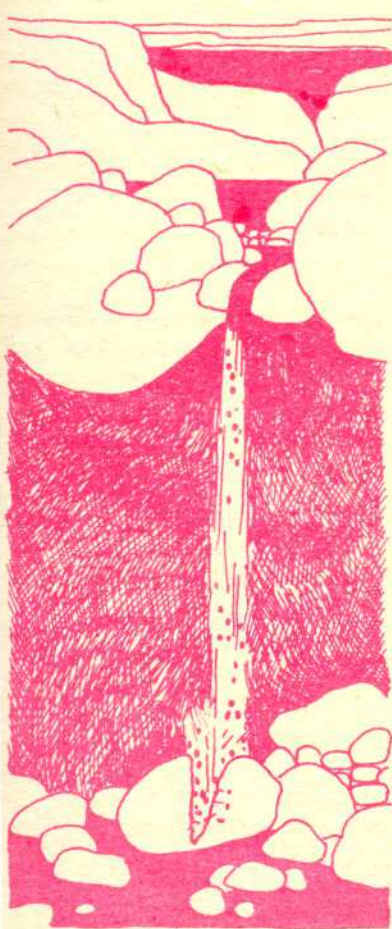
Rys. 1



Rys. 2



Głębokie zrozumienie zachowania się ciepła właściwego w niskich temperaturach stało się możliwe dopiero po powstaniu mechaniki kwantowej, w szczególności dzięki pracom Alberta Einsteina (1879—1955) i Petera Debye'a (1884—1966). Z kwantowej termodynamiki statystycznej wynika, że ciepło właściwe c_V gazu doskonałego złożonego z fermionów (na przykład gazu elektronowego w metalach) jest proporcjonalne do temperatury przy małych T , w przypadku zaś gazu bozonów (dotyczy to w szczególności gazu fononowego, reprezentującego w niskich temperaturach wzbudzenia sieci krystalicznej) dąży do zera jak T^3 . Doświadczalnie obserwuje się, że prawo $c_V \sim T^3$ jest dobrze spełnione dla metali w temperaturach poniżej kilkudziesięciu kelwinów. Jednakże w bardzo niskich temperaturach ($T \sim 1$ K) zaczyna dominować wolniej (liniowo) zanikający wkład do c_V pochodzący od gazu elektronowego (efekt ten nie występuje, rzecz prosta, w przypadku izolatorów).



Ta własność ciał makroskopowych w niskich temperaturach jest w pełni potwierdzona przez pomiary doświadczalne. Typowy przebieg zmienności ciepła właściwego c_V ciał stałych przy stałej objętości przedstawia rysunek. Należy podkreślić, że trzecia zasada nie dostarcza żadnych informacji na temat obszaru temperatur, w którym ciepło właściwe zaczyna maleć. Nie można też na jej podstawie ustalić, w jaki sposób ciepła właściwe różnych substancji zbiegają do zera. Warto dodać, że w pewnych substancjach (niektóre sole paramagnetyczne) w bardzo niskich temperaturach zaczynają dominować własności magnetyczne, powodując istotne anomalie w zachowaniu się ciepła właściwego. Istnieją substancje, w których w temperaturach $T \sim 10^{-3}$ K ciepło właściwe nie tylko nie dąży jeszcze do zera, ale osiąga lokalne maksimum. Nawet w najniższych osiągniętych w laboratoriach temperaturach (rzędu 10^{-6} K) zastąpienie parametrów układu ich granicznymi wartościami odpowiadającymi zeru bezwzględemu może się okazać całkowicie błędne. Z trzeciej zasady termodynamiki wynika również znikanie innych wielkości termodynamicznych przy $T \rightarrow 0$ — na przykład współczynnika rozszerzalności objętościowej. Nasze rozważania poprowadzimy jednak obecnie w innym kierunku.

Od chwili, gdy w związku z drugą zasadą termodynamiki pojawiło się w fizyce pojęcie temperatury bezwzględnej, zaczęto badać możliwość praktycznego osiągnięcia zera bezwzględnego. Następujące rozumowanie wykazuje, iż w świetle trzeciej zasady termodynamiki takie krańcowe ochładzanie ciała nie da się przeprowadzić. Otóż przede wszystkim zauważmy, że oziębianie w bardzo niskich temperaturach może zachodzić tylko w warunkach możliwie doskonałej izolacji cieplnej od otoczenia, a więc w procesach adiabatycznych. Gdyby chłodzony układ pozostawał w kontakcie termicznym z otoczeniem, to otoczenie musiałoby mieć temperaturę niższą niż układ. W przeciwnym razie oddziaływałyby w kierunku podwyższenia jego temperatury. Załóżmy więc, co jest oczywiście idealizacją, że istnieją doskonałe osłony adiabatyczne. Należy teraz wziąć pod uwagę, że w odwracalnych procesach adiabatycznych entropia nie ulega zmianie (wynika to z (1) przy $dQ = 0$). O ile jednak proces adiabatyczny przebiega nieodwracalnie, entropia stanu końcowego jest zawsze większa od entropii stanu początkowego. Stanowi to istotną treść drugiej zasady termodynamiki. Ponieważ w temperaturze zera bezwzględnego, zgodnie z trzecią zasadą, entropia przyjmuje wartość minimalną, to należy rozważyć możliwość odwracalnego ochładzania adiabatycznego. Ale trzecia zasada głosi, że adiabata $S = S_0$ pokrywa się z izotermą $T = 0$ K. Zatem, żaden proces odwracalny adiabatyczny nie przeprowadzi układu ze stanu o $T > 0$ K do zera bezwzględnego. Stany o tej temperaturze są więc nieosiągalne. Zauważmy tu, że powiedzenie, iż (na przykład) temperatura 10^{-6} K jest bardzo niska, nie ma sensu, o ile nie wyjaśni się, z jaką temperaturą została porównana. Z przytoczonych wyżej rozważań, jak zresztą i z całej struktury termodynamiki wynika, że istotną rolę przy porównywaniu różnych stanów układu odgrywa bezwymiarowy stosunek odpowiadających im temperatur bezwzględnych. Z tego zaś punktu widzenia każda temperatura $T > 0$ jest nieskończenie wyższa od zera bezwzględnego.

Rozważmy jeszcze ciekawe zagadnienie związane ze stałą $S_0 = \lim_{T \rightarrow 0} S$. Zgodnie z trzecią zasadą można przyjąć $S_0 = 0$ i sformułować tę zasadę w postaci:

Entropia dowolnego układu termodynamicznego jest równa zeru w temperaturze zera bezwzględnego.

Jest to sformułowanie Plancka trzeciej zasady termodynamiki. Max Planck (1858—1947) badał związek entropii z mikroskopową strukturą materii w ramach teorii kwantowej. W zrozumieniu związku zasad termodynamiki z atomową teorią materii ogromną rolę odegrały prace Ludwiga Boltzmanna (1844—1906) — jednego z głównych twórców fizyki statystycznej. Rozwinięcie jego wyników, uwzględniające prawa mechaniki kwantowej, prowadzi do wniosku, że wartość entropii ciała w stanie równowagi termodynamicznej można powiązać z jego strukturą mikroskopową wzorem

$$(5) \quad S = k_B \ln \Omega,$$

gdzie k_B jest stałą Boltzmanna, Ω zaś oznacza liczbę mikroskopowych stanów kwantowych odpowiadających określonymu stanowi makroskopowemu ciała (np. stanowi o ustalonych wartościach energii wewnętrznej U , całkowitej objętości V i liczby moli N). Odkrycie związku (5) stało się źródłem prostego rozumowania przedstawianego często jako mikroskopowe uzasadnienie trzeciej zasady termodynamiki w sformułowaniu Plancka. Otóż wiadomo, że w miarę obniżania temperatury maleje również energia wewnętrzna U . W granicy $T \rightarrow 0$ K osiąga ona wartość minimalną, odpowiadającą stanowi podstawowemu. O ile więc stan ten nie jest zdegenerowany, to liczba Ω wynosi 1 i ze wzoru (5) otrzymujemy $S_0 = k_B \ln 1 = 0$. Takie uzasadnienie trzeciej zasady zostało poddane w latach sześćdziesiątych surowej krytyce. Nie chodziło przy tym bynajmniej o dyskusję możliwości wystąpienia degeneracji stanu podstawowego zauważalnej na poziomie makroskopowym. Chodziło natomiast o fakt, że jakkolwiek prawdą jest, że trzecia zasada opisuje prawidłowości występujące w zachowaniu się ciał makroskopowych w niskich temperaturach, to również prawdą jest, że prawidłowości te przejawiają się w obszarze temperatur.



w którym liczba stanów mikroskopowych Ω jest nadal niewyobrażalnie duża. Ich występowanie nie ma więc nic wspólnego z ewentualnym brakiem degeneracji stanu podstawowego. Dla przykładu sięgnijmy do własności ciepła właściwego c_V kryształu izolatora. Teoria Debye'a drgań sieci krystalicznej przewiduje (zgodnie z doświadczeniem), że c_V dąży do zera jak T^3 począwszy od temperatur rzędu kilkudziesięciu kelwinów. Z teorii tej jednak równocześnie wynika, że dla 1 cm^3 kryształu nawet w temperaturze $T = 1 \text{ K}$ zachodzi równość $\ln \Omega = 10^{11}$. Efekty związane z degeneracją stanu podstawowego (lub jej brakiem) można by zaobserwować w temperaturach spełniających warunek $k_B T \ll E_1 - E_0$, gdzie E_1 i E_0 są odpowiednio energiami pierwszego stanu wzbudzonego i stanu podstawowego ciała makroskopowego. Tak niskie temperatury nie są dotychczas doświadczalnie osiągalne. Należy więc stwierdzić, że eksperymentalne efekty związane z zanikiem entropii, przewidywane na podstawie trzeciej zasady termodynamiki, wymagają zupełnie innej interpretacji. Zagadnienie to nadal jest badane. Jedno jest pewne, a mianowicie że przyjęcie $S_0 = 0$ nie prowadzi do sprzeczności z wynikami pomiarów, o ile badane układy znajdują się w stanach pełnej równowagi termodynamicznej. Jednakże często przy obniżaniu temperatury ulega „zamrożeniu” stan nierównowagowy. W niskich temperaturach relaksacja do stabilnego stanu równowagi staje się tak powolna, że „zamrożenie” to może trwać bardzo długo z punktu widzenia skali czasu nie tylko pomiarów doświadczalnych, ale i życia ludzkiego. Jako przykład może służyć utrzymywanie się amorficznej struktury szkła. „Zamrożenie” takiej fazy nieuporządkowanej może trwać całe wieki, zanim pojawi się zauważalny efekt procesu krystalizacji. Innym przykładem jest kryształ diamentu w temperaturze pokojowej, będący metatrwałym stanem węgla (stan równowagi odpowiada strukturze grafitu). Termodynamikę można z powodzeniem stosować do stanów metatrwałych. O ile jednak w danych warunkach przy $T \rightarrow 0$ ta sama substancja może wystąpić w różnych stanach (na przykład przyjmując strukturę kryształu lub zachować nieuporządkowaną strukturę amorficzną), to może się okazać, iż różnice entropii uzyskiwane w pomiarach kalorymetrycznych (stosowanie wzoru (1)) między tymi stanami mogą pozostawać różne od zera do najniższych osiągniętych temperatur. Aby móc rozszerzyć trzecią zasadę w sposób użyteczny z punktu widzenia tego typu doświadczeń, trzeba, zachowując dla stanów równowagi wartość $S_0 = 0$, przypisać stanom nierównowagowym przy $T \rightarrow 0$ entropię większą od zera.

Na temat trzeciej zasady powstały całe książki, tak wielkie jest bogactwo wniosków z niej płynących. Rozważyliśmy tu zaledwie kilka spośród nich, pomijając na przykład szerokie zastosowanie w dziedzinie chemii fizycznej. Mikroskopowa interpretacja trzeciej zasady możliwa jest jedynie w ramach teorii kwantowej. W tym sensie trzecia zasada termodynamiki dotyczy makroskopowych konsekwencji zjawisk kwantowych.



Zadania

Redaguje dr Krzysztof S. NOWIŃSKI

M 377. Niech $A = \{a_1, \dots, a_n\}$ ($n \geq 3$) będzie skończonym podzbiorem płaszczyzny. Punkt p nazwiemy pseudośrodkiem symetrii A , gdy p jest środkiem symetrii zbioru powstałego przez usunięcie pewnego punktu z A . Ile co najwyżej pseudośrodków symetrii może mieć A ?
Rozwiązanie na str. 15

M 378. Wykazać, że dla dowolnego $n \geq 100$ sześcian można rozciąć na n (niekoniecznie równej wielkości) sześcianów.
Rozwiązanie na str. 3

M 379. Wykazać, że dwustosunek współliniowych punktów A, B i C, D , czyli $\frac{AB \cdot CD}{AD \cdot CB}$, nie zmienia się przy rzutowaniu środkowym.
Rozwiązanie na str. 10

Redaguje mgr Tomasz TRATKIEWICZ

F 160. Na taśmę transportera posuwającą się z prędkością $v_0 = 1 \text{ m/s}$ nasunięto z boku pudełko. Prędkość pudełka względem ziemi tuż po znalezieniu się na taśmie wynosi $u_0 = 2 \text{ m/s}$ i jest prostopadła do prędkości taśmy. Jaką minimalną prędkość względem ziemi będzie miało pudełko w trakcie ustalania się jego ruchu? Zakładamy, że siła tarcia oraz szerokość taśmy są na tyle duże, aby pudełko nie ześlizgnęło się z taśmy.
Rozwiązanie na str. 4