

3.4. Энтродия идеального газа. Теорема Нернста.

3.4.1. Энтродия идеального газа.

Для равновесных процессов в идеальном газе можно получить изменение энтропии в этих процессах, пользуясь термодинамическим определением энтропии (3.2.14):

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (3.4.1)$$

Для этого запишем первое начало термодинамики $dQ = dE + pdV$ и разделим его на температуру T . Тогда по определению энтропии получаем:

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{dE}{T} + \frac{pdV}{T} \quad (3.4.2)$$

Для одного моля идеального газа получали формулу для внутренней энергии (3.3.6), тогда для ν молей внутренняя энергия равна:

$$E = \nu C_V T + const \quad (3.4.3)$$

Подставляя (3.4.3) и давление p из уравнение состояния идеального газа $pV = \nu RT$, получаем изменение энтропии для идеального газа:

$$dS = \frac{\nu C_V dT}{T} + \frac{\nu R dV}{V} \quad (3.4.4)$$

Выражение для энтропии идеального газа известно с точностью до постоянной:

$$S = \nu C_V \ln T + \nu R \ln V + const \quad (3.4.5)$$

или изменение энтропии

$$\Delta S = \nu C_V \ln T_2/T_1 + \nu R \ln V_2/V_1 \quad (3.4.6)$$

Для политропического процесса теплоемкость постоянна $C = const$, поэтому можно использовать термодинамическое определение для вывода изменения энтропии:

$$\Delta S = \nu C \ln T_2/T_1 \quad (3.4.7)$$

3.4.2. Теорема Нернста.

Термодинамическое определение энтропии имеет вид (3.4.1):

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{CdT}{T}$$

Если тело охлаждается, то $dT < 0$ и $dQ < 0$. При этом изменение энтропии также меньше нуля $dS < 0$, так как теплоемкость и температура всегда больше нуля $C > 0$, $T > 0$. Таким образом, при охлаждении тела энтропия убывает, а при нагревании растет, что, очевидно, согласуется с изменением статистического веса. Найдем приращение энтропии при изменении температуры от T_1 до T_2 :

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} C \frac{dT}{T} \quad (3.4.8)$$

В классической физике теплоемкость (при постоянном объеме) постоянна, тогда имеем:

$$\Delta S = C \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (3.4.9)$$

При этом если тело охлаждается $T_2 \rightarrow 0$, то изменение энтропии $\Delta S \rightarrow -\infty$, что не имеет физического смысла. Энтропия может уменьшаться, но не может быть отрицательной по своему определению. Тогда возникает вопрос: что неверно в рассуждении выше и что необходимо сделать, чтобы исправить ситуацию?

Нернст в 1906 г. предположил, что при низких температурах теплоемкость сильно зависит от температуры T , причем достаточно быстро уменьшается с уменьшением температуры. Тогда теплоемкость является функцией температуры и не может быть вынесена из-под интеграла.

Нернст выдвинул постулат – *теорема Нернста* или *третье начало термодинамики*: *при абсолютном нуле температуры энтропия принимает постоянное значение S_0 , независящее ни от агрегатного состояния вещества, ни от параметров p , V и T , характеризующих состояние вещества.*

Эту величину S_0 можно положить равной 0. При этом все физические величины, выражающиеся через производные от энтропии, также равны 0, а именно равны нулю теплоемкости C_p , C_V , сжимаемость и другие характеристики.

Другая формулировка теоремы Нернста: *изменение энтропии ΔS при любых обратимых процессах, совершаемых между двумя равновесными состояниями при температурах, приближающихся к абсолютному нулю, стремится к нулю:*

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0. \quad (3.4.10)$$

Теорема Нернста получила обоснование в квантовой физике. Из неравенства

$$T = \frac{dE}{dS} > 0$$

следует, что внутренняя энергия является монотонно возрастающей функцией температуры. При $T \rightarrow 0$ тело имеет свою наименьшую энергию. В квантовой механике доказывается, что низшее энергетическое состояние системы является *единственным* квантовым состоянием тела, реализующимся *одним единственным способом*. Его статистический вес равен единице: $\Delta\Omega = 1$, и отсюда сразу следует

$$S_0 = \ln \Delta\Omega = \ln \alpha \Delta\Gamma = 0. \quad (3.4.11)$$

Вывод об обращении в нуль теплоемкостей C_p и C_V при $T \rightarrow 0$ также был подтвержден квантовой теорией теплоемкостей. Эта теория была развита Дебаем и Эйнштейном. Дебаевский закон зависимости теплоемкости от температуры при малых T имеет вид:

$$C \sim (kT)^3 \quad (3.4.12)$$

Теория Дебая справедлива при достаточно низких температурах (рис. 4.1). Далее при более высоких температурах имеется промежуточная зависимость теплоемкости от температуры с дальнейшим выходом на закон Дюлонга и Пти. Для металлов теплоемкость при достаточно больших температурах становится

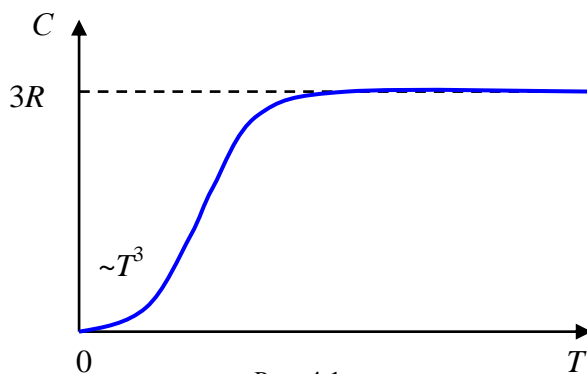


Рис. 4.1.

немного выше значения $3R$, что связано с вкладом свободных электронов в теплоемкость тела.

Для электронного газа при низких температурах (*вырожденный* электронный газ) в металлах теплоемкость определяется соотношением: C Теплоемкость стремится к нулю при малых температурах, удовлетворяя теореме Нернста, и линейно возрастает с температурой. Поскольку теплоемкость кристаллической решетки при низких температурах пропорциональна кубу температуры (*закон Дебая*), то существует область низких температур, при которых теплоемкость электронов больше чем теплоемкость решетки. Однако при более высоких температурах, чем температура Дебая, вклад электронной подсистемы в общую теплоемкость твердого тела не превышает нескольких процентов. Температура Дебая — температура, при которой возбуждаются все моды колебаний в данном твердом теле. Дальнейшее увеличение температуры не приводит к появлению новых мод колебаний, а лишь ведёт к увеличению амплитуд уже существующих, то есть средняя энергия колебаний с ростом температуры растёт.

Малые значения энтропии при $T \rightarrow 0$ означают, что при таких температурах, т.е. вблизи абсолютного нуля $T \approx 0$, тела обладают такой малой степенью беспорядка, что в них начинают проявляться квантовые явления в макроскопических масштабах.

Яркий пример проявления квантового поведения — *сверхпроводимость*, экспериментально открытая Камелинг-Оннесом в 1911 г. Другой пример — *сверхтекучесть* (Капица П.Л., 1941). Сверхтекучесть — это явление, при котором жидкий He при температуре $T < 2.19^\circ\text{K}$ почти полностью теряет вязкость и проникает через микроскопические щели размером $\sim 10^{-6}$ см.

Примечание 1. *Вальтер Фридрих Герман Нернст, немецкий физик, 1864–1941;*

Петер Йозеф Вильгельм Дебай, немецко-американский физик и химик, 1884–1966, Нобелевская премия 1936г. по химии;

Гейке Камерлинг-Оннес, нидерландский физик, 1853–1926, Нобелевская премия 1913г. за обнаружение сверхпроводимости;

Петр Леонидович Капица, советский физик, 1894–1986, окончил политехнический институт в 1918г., работал на кафедре экспериментальной физики Политехнического института в 1918-1921г.г., Нобелевская премия 1978г. за фундаментальные исследования в области физики низких температур
