

Fizyka statystyczna

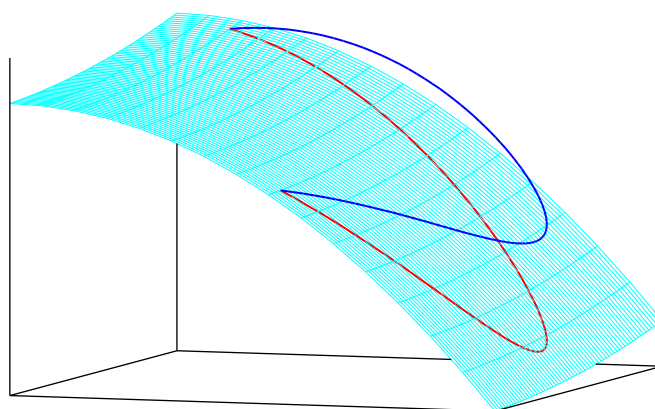
Zasady Termodynamiki: Pierwsza, Druga i Trzecia

P. F. Góra

https://zfs.fais.uj.edu.pl/pawel_gora/

2023

Równanie stanu wyznacza pewną hiperpowierzchnię w przestrzeni stanów.



Droga łącząca dwa stany, która leży na tej hiperpowierzchni, odpowiada procesowi odwracalnemu, co jest konsekwencją mikroskopowej odwracalności równań ruchu. Droga, która nie leży na powierzchni równania stanu, odpowiada procesowi nieodwracalnemu, choć łączy stany leżące na tej samej hiperpowierzchni.

Procesy kwazistatyczne

Równanie stanu wyznacza tak naprawdę rodzinę hiperpowierzchni, różniących się ze względu na warunki zewnętrzne (na przykład różne temperatury termostatu i chłodnicy w cyklu Carnota). Droga, która łączy dwa stany leżące na *różnych* powierzchniach, na pewno jest nieodwracalna. Mamy dodatkowy kłopot: w zasadzie nie umiemy jej poprawnie opisać, gdyż **termodynamika ogranicza się do opisu stanów równowagowych**. Uciekamy się do następującego triku:

W okolicy danego stanu szukamy stanu leżącego na *innej* hiperpowierzchni równania stanu — innej, ale *infinitezymalnie* bliskiej tej wyjściowej. Parametry różnią się nieznacznie, a układ, przechodząc z jednego stanu do drugiego, w zasadzie pozostaje cały czas *infinitezymalnie blisko* stanu równowagi. Następnie szukamy następnego punktu, i następnego, i tak dalej,

aż skonstruujemy drogę, która doprowadzi do pożądanego stanu końcowego. Proces odpowiadający takiej drodze nazywamy *procesem kwazistatycznym*. Pozwala on na korzystanie z wyrażień znanych z termodynamiki równowagowej.

Procesy kwazistatyczne są nierealizowane fizycznie (wymagają nieskończenie powolnych zmian), ale są użytecznym narzędziem, gdyż *wartości funkcji stanu nie zależą od drogi*.

Praca i ciepło

Ciepło — przekaz energii w sposób “nieuporządkowany”.

Praca — przekaz energii w sposób “uporządkowany”

Rozpatrując pracę mechaniczną, przyjmijmy, że układ przechodzi z pewnego stanu a do pewnego stanu b wzdłuż pewnej krzywej s . Jeżeli wzdłuż tej krzywej działa siła \mathbf{F} , wyrażenie na wykonaną pracę ma postać

$$W_{a \rightarrow b} = \int_{s(a)}^{s(b)} \mathbf{F} \circ d\mathbf{s}, \quad (1)$$

gdzie ds jest elementem liniowym trajektorii w danym punkcie. Widzimy, że w ogólności praca zależy od drogi: całka (1) może przyjmować różne wartości w zależności od przebiegu krzywej łączącej stany a i b . Praca nie zależy jedynie od stanów początkowego i końcowego, ale także od sposobu przejścia pomiędzy tymi stanami. **Praca nie jest funkcją stanu.**

Praca w układzie izotropowym

Rozpatrzmy płyn (gaz, ciecz) izotropowy, to znaczy taki, w którym ciśnienie, P , jest takie samo we wszystkich kierunkach. Rozpatrzmy mały prostopadłościan $a \times b \times c$ — tak mały, że ciśnienie w jego objętości jest stałe. Na ściankę $a \times b$ działa siła $F = P \cdot ab$. Jeśli siła ta spowoduje wydłużenie boku c o dc , wykonana praca będzie równa

$$dW_{ab} = P \cdot ab \cdot dc. \quad (2)$$

Rozpatrując analogiczne wydłużenie dwu pozostałych boków widzimy, że

$$\begin{aligned}dW &= dW_{ab} + dW_{ac} + dW_{bc} = P(ab\,dc + ac\,db + bc\,da) \\ &= P\,d(abc) = P\,dV\end{aligned}\tag{3}$$

Konwencja znakowa: Jeśli zewnętrzne ciśnienie P ściska mały element objętościowy, dV jest ujemne, a zdrugiej strony widzimy, że zewnątrz wykonuje dodatnią pracę nad układem. Przyjmujemy zatem

$$dW = -P\,dV\tag{4}$$

Inne rodzaje pracy

Podobne rozważania można przeprowadzić dla innych procesów, obejmujących oddziaływania sprężyste, pola elektryczne i magnetyczne, wymianę cząstek z otoczeniem itd.

Typ	Zmienna intensywna	Zmienna ekstensywna	Praca
ogólne	Y	X	$Y dX$
mechaniczna	$-P$	V	$-P dV$
sprężysta	σ_{ij}	ε_{ij}	$\sigma_{ij} d\varepsilon_{ij}$
powierzchniowa	σ	A	σdA
chemiczna	μ_k	N_k	$\sum_k \mu_k dN_k$
elektryczna	\mathbf{E}	\mathbf{D}	$\mathbf{E} \circ d\mathbf{D}$
magnetyczna	\mathbf{H}	\mathbf{M}	$\mathbf{H} \circ d\mathbf{M}$
ciepło	T	S	$T dS$

Zmienne intensywne i ekstensywne

Wszystkie wyrażenia w ostatniej kolumnie powyższej tabeli są iloczynami zmiennej *intensywnej* i przyrostu zmiennej *ekstensywnej*. Zmienne ekstensywne są, jak już powiedziano, addytywne: w wyrażeniach na energię, objętość, entropię, przesunięcia itd dodają się. Zmienne intensywne, reprezentujące różne pola, nie dodają się. Zmienne ekstensywne są proporcjonalne do tak lub inaczej rozumianej wielkości układu.

Pary zmiennych występujących w wyrażeniach postaci $Y dX$ nazywa się zmiennymi (kanonicznie) sprzężonymi.

Fundamentalny problem termodynamiki

Wiadomo, że pracę można przekształcić na ciepło (np. w wyniku tarcia). Pytanie, na jakie odpowiadał twórca klasycznej termodynamiki, brzmi: **Czy da się zrobić na odwrót?** Czy da się ciepło przekształcić na pracę?

Pierwsza Zasada Termodynamiki

Weźmy jakiś układ izolowany od otoczenia. Jego energia musi być zachowana. Oznacza to, że na *każdej* zamkniętej drodze

$$\oint \{DQ + DW\} = 0. \quad (5)$$

DQ i DW są liniowymi formami różniczkowymi (formami Pfaffa), to znaczy kombinacjami liniowymi infinitezymalnych zmian (lokalnych) zmiennych opisujących powierzchnię stanu (np. $DW = -P dV$). Jeżeli (5) zachodzi dla *każdej* odpowiednio gładkiej krzywej zamkniętej, oznacza to, że $DQ + DW$ jest różniczką zupełną:

$$DQ + DW = dU . \quad (6)$$

Funkcja stanu U jest **energiją wewnętrzną** układu, a Pierwsza Zasada Termodynamiki głosi, że w układach termicznie izolowanych dopuszczalne są tylko procesy, dla których $U = \text{const}$.

Potencjał chemiczny

Jeśli układ, poza ciepłem i pracą, może także wymieniać z otoczeniem materię, musimy uogólnić wyrażenie (6). Energia wewnętrzna powinna być ekstensywna, a zatem powinna zależeć od ilości materii zawartej w układzie. Dla infinytesymalnego procesu obejmującego wymianę dN moli materii z otoczeniem, piszemy (uogólnienie na więcej “rodzajów materii” jest oczywiste)

$$dU = DQ + DW + \mu dN \quad (7a)$$

oraz

$$\oint \{DQ + DW + \mu dN\} = 0. \quad (7b)$$

μ jest **potencjałem chemicznym**. Skoro energia wewnętrzna jest ekstensywną funkcją stanu, potencjał chemiczny musi być zmienną intensywną.

Druga Zasada Termodynamiki

Drugą Zasadę Termodynamiki można sformułować na wiele sposobów. My przyjmujemy sformułowanie Clausiusa: Dla każdego cyklicznego (kwazistatycznego) procesu

$$\oint \frac{DQ}{T} \leq 0, \quad (8)$$

gdzie DQ jest ciepłem pobieranym z otoczenia, a równość zachodzi tylko dla procesów odwracalnych.

Ponieważ dla cyklicznych procesów odwracalnych

$$\oint \frac{DQ}{T} = 0,$$

$\frac{DQ}{T} = dS$ jest różniczką zupełną. $1/T$ jest zatem **czynnikiem całkującym** formy różniczkowej wymiany ciepła. **Funkcję stanu S nazywamy entropią.**

W ogólności

$$\Delta S \geq \int \frac{DQ}{T}.$$

Jeśli weźmiemy dwa stany a, a' leżące na powierzchni stanu, możemy napisać

$$S(a) - S(a') = \int_{a'}^a \frac{DQ}{T} \quad (9)$$

wzdłuż *każdej* odwracalnej drogi łączącej te stany.

Formalny sens Drugiej Zasady Termodynamiki

Jak widzimy, istnienie entropii wynika z nierówności Clausiusa. Pokażemy później, że matematyczny sens Drugiej Zasady związany jest z własnościami form różniczkowych. **Fizycznym** sensem Drugiej Zasady jest postulat istnienia entropii jako funkcji stanu *dla każdego możliwego układu fizycznego*.

Jawną formę entropii potrafimy podać tylko dla stanów równowagowych i niektórych stanów nierównowagowych. W ogólności dla stanów nierównowagowych nie znamy wyrażen na entropię, *postulujemy* jednak, że ona istnieje.

Energia wewnętrzna jako funkcja jednorodna

Dla dowolnych procesów termodynamicznych (dla płynów; dla magnetyków itp. wyrażenie na pracę miałyby inną postać) mamy

$$dU \leq T dS - P dV + \mu dN \quad (10a)$$

w szczególności dla procesów odwracalnych

$$dU = T dS - P dV + \mu dN . \quad (10b)$$

Równanie (10b) mówi, że energia wewnętrzna jest funkcją zmiennych ekstensywnych:

$$U = U(S, V, N) , \quad (11)$$

a zmienne intensywne, kanonicznie sprzężone z odpowiednimi zmiennymi ekstensywnymi, są dane przez

$$T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V,N}, \quad P = - \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{N,S}, \quad \mu = \left. \frac{\partial U}{\partial N} \right|_{S,V}. \quad (12)$$

Aby wyrażenie (10b) na dU było różniczką zupełną, różniczka (zewnątrzna) prawej strony musi zniknąć. Ponieważ iloczyn zewnętrzny $dx \wedge dy = -dy \wedge dx$, aby różniczka prawej strony zniknęła, drugie pochodne zmiennych intensywnych po niesprzężonych z nimi zmiennych ekstensywnych muszą być równe odpowiednim pochodnym w przeciwnych parach.

Są to warunki całkowalności dla energii wewnętrznej:

$$-\left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_{S,N} = \left. \frac{\partial P}{\partial S} \right|_{V,N} \quad (13a)$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial N} \right|_{S,V} = \left. \frac{\partial \mu}{\partial S} \right|_{N,V} \quad (13b)$$

$$-\left. \frac{\partial P}{\partial N} \right|_{V,S} = \left. \frac{\partial \mu}{\partial V} \right|_{N,S} \quad (13c)$$

W nieco innym sformułowaniu...

Niech dana będzie pewna forma różniczkowa dwu zmiennych:

$$dw = X(x, y) dx + Y(x, y) dy, \quad (14)$$

gdzie X, Y są funkcjami co najmniej klasy C^1 . Formę (14) nazywam *całkowalną*, jeśli jest ona różniczką zupełną pewnej funkcji $u(x, y)$ klasy co najmniej C^2 . **Warunkiem koniecznym i wystarczającym** całkowalności jest, aby

$$\frac{\partial X}{\partial y} = \frac{\partial Y}{\partial x}. \quad (15)$$

Istotnie*, niech

$$dw = d(u(x, y)) = \frac{\partial u}{\partial x} dx + \frac{\partial u}{\partial y} dy. \quad (16)$$

Ponieważ funkcja $u(x, y)$ jest klasy C^2 , pochodne mieszane muszą być sobie równe:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 u}{\partial y \partial x}. \quad (17)$$

Identyfikując odpowiednie wielkości, widzimy, że warunek (17) musi zachodzić.

*Formalnie jest to tylko dowód warunku koniecznego; dowód, że (15) jest także warunkiem wystarczającym, jest nieco bardziej skomplikowany.

Jeżeli forma (14) jest całkowalna, funkcję, której dw jest różniczką, można skonstruować jako

$$u(x, y) = \int_a^x X(\alpha, y) d\alpha + \int_b^y Y(a, \beta) d\beta. \quad (18)$$

Dolna granica pierwszej całki a (zauważmy, że ta wielkość występuje także w drugiej całce!) jest dowolną, lecz określoną stałą. Wartość b ustala wartość stałej całkowania.

Czynnik całkujący

Jeżeli forma różniczkowa (14) **nie** jest różniczką zupełną, ale istnieje taka funkcja $\mathcal{C}(x, y)$, że wyrażenie

$$\mathcal{C}(x, y) X(x, y) dx + \mathcal{C}(x, y) Y(x, y) dy \quad (19)$$

jest różniczką zupełną, funkcję $\mathcal{C}(x, y)$ nazywam **czynnikiem całkującym** formy różniczkowej (14).

Uwaga: Można pokazać, że dla form różniczkowych dwu zmiennych czynnik całkujący zawsze istnieje. Dla form różniczkowych więcej, niż dwu zmiennych — nie zawsze.

Geometria Drugiej Zasady Termodynamiki

W oparciu o G. Morandi, F. Napoli, E. Ercolesi *Statistical Mechanics. An Intermediate Course*, Chap. 1

Zakładamy, że przestrzeń, o której mówimy, ma “porządne” właściwości matematyczne, w szczególności wszystkie krzywe zamknięte są ściągalne do punktu. Rozważamy liniową formę różniczkową w tej przestrzeni (uwaga na konwencję sumacyjną!):

$$\alpha = \alpha_i dx_i . \quad (20)$$

Jest ona różniczką zupełną jakiejś funkcji, $\alpha = df$, jeśli spełnione są warunki całkowości:

$$\forall i, j : \quad \frac{\partial \alpha_i}{\partial x_j} = \frac{\partial \alpha_j}{\partial x_i} . \quad (21)$$

Wyrażając to samo w innym języku, jeśli mamy krzywą zamkniętą

$$\gamma = \gamma(t), \quad t \in [0, 1], \quad \gamma(0) = \gamma(1) \quad (22)$$

to

$$\oint_{\gamma} \alpha = \int_0^1 dt \alpha_i[x(t)] \frac{dx_i}{dt} = 0. \quad (23)$$

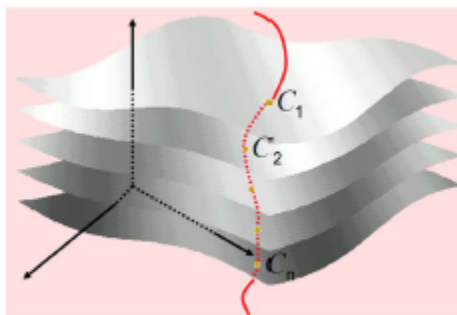
Przpuśćmy teraz, że warunki całkowalności **nie** są spełnione, jak to się dzieje na przykład dla ciepła, DQ . Pytanie brzmi: Jakie warunki muszą być spełnione, aby α związać z jakąś różniczką zupełną?

Mamy funkcję $f : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$ o tej własności, że

$$df \neq 0 \Leftrightarrow \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 > 0. \quad (24)$$

Równanie $f = \text{const} = c$ wyznacza pewną hiperpowierzchnię w \mathbb{R}^n . Jeśli zmienimy wartość c , dostaniemy całą rodzinę takich hiperpowierzchni,

zwaną *foliacją*. Każdy liść foliacji jest rozmaitością różniczkowalną o wymiarze $n-1$. Lokalny układ współrzędnych na liściu, plus wartość funkcji f na liściu, wyznaczają pewien krzywoliniowy układ współrzędnych na \mathbb{R}^n . Foliacje, za pomocą których da się wyznaczyć taki układ współrzędnych, nazywamy *regularnymi*.



Rozważmy krzywą $x_i = x_i(t), t \in [0, 1]$ (i numeruje kolejne współrzędne). Jeśli ta krzywa leży na liściu $f = c$ (dla jakiegoś c), zachodzi

$$df|_{f=c} = \sum_i \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{dx_i}{dt} = 0. \quad (25)$$

Niech $X_i = \frac{dx_i}{dt}$ oraz \mathbf{X} będzie wektorem zbudowanym z X_i . Wówczas (25) możemy zapisać jako

$$df(\mathbf{X}) \equiv \frac{\partial f}{\partial x_i} X_i = 0. \quad (26)$$

Wektor \mathbf{X} , zwany *jądrem różniczki zupełnej* df , jest $n-1$ wymiarową hiperpłaszczyzną lokalnie styczną do hiperpowierzchni $f = \text{const}$.

Ujmując to w innym języku, widzimy, iż **rodzina hiperpowierzchni $f = \text{const}$ jest rozwiązaniem równania Pfaffa**

$$df = 0. \quad (27)$$

Wszystko powyżej służyło do zdefiniowania pojęcia “rozwiązanie równania Pfaffa” 😊

Definicja: Forma różniczkowa ω nazywana jest całkowną, jeśli rozwiązania równania Pfaffa $\omega = 0$ stanowią foliację w \mathbb{R}^n .

Twierdzenie: Forma różniczkowa ω jest całkowna wtedy i tylko wtedy, gdy istnieje para funkcji f, g taka, że

$$\omega = g df . \quad (28)$$

Funkcja g , jeśli istnieje, nazywana jest *czynnikiem całkującym formy ω* . Czynniki całkujące nie jest wyznaczony jednoznacznie.

Twierdzenie Caratheodory'ego: Jeśli liniowa forma różniczkowa

$$\omega = \omega_i(x) dx_i \quad (29)$$

ma tę własność, że w każdym otoczeniu dowolnego punktu P istnieje punkt Q , który jest **niedostępny**, to znaczy nie istnieje krzywa γ spełniająca równanie Pfaffa $\omega = 0$ i łącząca te dwa punkty, to forma ω posiada czynnik całkujący.

Przy odpowiednich założeniach matematycznych jest to warunek konieczny i wystarczający.

Powrót do termodynamiki

Procesy adiabatyczne są opisane równaniem Pfaffa

$$DQ = 0. \quad (30)$$

Druga Zasada może być zatem w myśl twierdzenia Caratheodory'ego sformułowana następująco:

W otoczeniu dowolnego stanu termodynamicznego istnieją stany, które są adiabatycznie niedostępne, to znaczy nie mogą zostać osiągnięte poprzez proces adiabatyczny.

Linia rozumowania jest taka: Druga Zasada postuluje istnienie entropii jako funkcji stanu. Różniczka entropii jest zatem różniczką zupełną. $DQ = T dS$, zatem DQ ma czynnik całkujący, a zatem podlega twierdzeniu Caratheodory'ego, a zatem — jak wyżej.

Można udowodnić, że dla każdego układu termodynamicznego czynnik całkujący formy wymiany ciepła DQ *jest iloczynem uniwersalnej funkcji temperatury empirycznej i czynnika zależnego tylko od pozostałych niezależnych zmiennych stanu.*

Równoważne sformułowania Drugiej Zasady Termodynamiki

- Nie istnieje proces termodynamiczny, którego jedynym wynikiem byłoby pobranie ciepła ze zbiornika o temperaturze niższej i przekazanie go do zbiornika o temperaturze wyższej.
- Nie jest możliwy proces, którego jedynym skutkiem byłoby pobranie pewnej ilości ciepła ze zbiornika i zamiana go w równoważną ilość pracy.
- Sprawność silnika Carnota wynosi

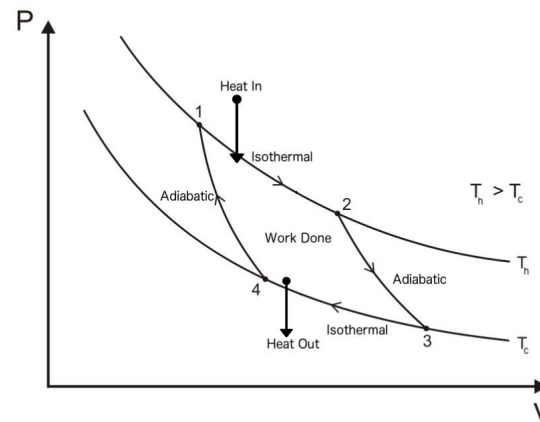
$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad (T_1 < T_2). \quad (31)$$

- W dowolnie bliskim otoczeniu każdego stanu równowagi układu termodynamicznego istnieją stany nieosiągalne na drodze adiabatycznej.

Równoważność trzech pierwszych sformułowań z twierdzeniem Clausiusa powinna być znana[†] z podstawowego kursu termodynamiki. Ostatnie sformułowanie jest wnioskiem z twierdzenia Caratheodory'ego.

†?

Cykl Carnota



W silniku Carnota *jakieś* medium robocze podlega procesowi cyklicznemu: na odcinku 1–2 izotermicznie rozpręża się w temperaturze T_h , pobierając wtedy ciepło Q_h ; na odcinku 2–3 rozpręża się adiabatycznie, nie pobierając ani nie oddając ciepła; na odcinku 3–4 spręża się izotermicznie w temperaturze T_c ($T_c < T_h$), oddając ciepło Q_c ; na odcinku 4–1 spręża się

adiabaticznie, nie pobierając ani nie oddając ciepła. Zgodnie z Pierwszą Zasadą Termodynamiki, całkowita praca wykonana w cyklu 1–2–3–4–1 wynosi

$$W = Q_h - Q_c. \quad (32)$$

Odcinek 1–2 odpowiada kontaktowi silnika ze zbiornikiem ciepła–grzejnikiem o nieskończonej pojemności cieplnej, odcinek 3–4 odpowiada kontaktowi ze zbiornikiem ciepła–chłodnicą, również o nieskończonej pojemności cieplnej. Jeśli $W < 0$ (nad silnikiem wykonujemy pracę), silnik działa jak chłodziarka.

Sprawność (stosunek wykonanej pracy do pobranego ciepła) silnika Carnota wynosi

$$\eta = \frac{W}{Q_h} = 1 - \frac{Q_c}{Q_h}. \quad (33)$$

Twierdzenie Carnota

Twierdzenie: Przy dwóch danych temperaturach zbiorników cieplnych, nie istnieje silnik o wydajności większej, niż silnik Carnota.

Dowód: Oznaczmy przez C silnik Carnota, przez X jakiś inny silnik, pracujący pomiędzy tymi samymi temperaturami. Podobnie jak (32) dla C możemy dla X napisać

$$W' = Q'_h - Q'_c. \quad (34)$$

Niech

$$\frac{Q_h}{Q'_h} = \frac{N'}{N}, \quad (35)$$

gdzie N, N' są (odpowiednio dużymi) liczbami całkowitymi. Uruchommy silnik C na N cykli w *przeciwnym* (1–4–3–2–1) kierunku, a silnik X na N' cykli w normalnym kierunku. Wówczas

$$Q_{h,\text{całk}} = N'Q'_h - NQ_h = 0 \quad (36)$$

$$Q_{c,\text{całk}} = N'Q'_c - NQ_c \quad (37)$$

$$W_{\text{całk}} = N'W' - NW = Q_{h,\text{całk}} - Q_{c,\text{całk}} = -Q_{c,\text{całk}} \quad (38)$$

Gdyby $W_{\text{całk}} > 0$, byłoby to sprzeczne z Drugą Zasadą Termodynamiki w sformułowaniu Kelvina, a zatem musi zachodzić

$$W_{\text{całk}} \leq 0 \Rightarrow Q_{c,\text{całk}} \geq 0. \quad (39)$$

Zatem

$$N'Q'_c - NQ_c \geq 0 \quad (40)$$

$$Q_h Q'_c - Q'_h Q_c \geq 0 \quad (41)$$

$$\frac{Q_c}{Q_h} \leq \frac{Q'_c}{Q'_h} \quad (42)$$

$$1 - \frac{Q_c}{Q_h} \geq 1 - \frac{Q'_c}{Q'_h}. \quad (43)$$

Równoważność silników Carnota

Nierówność (43) stwierdza, że sprawność dowolnego silnika X nie może być większa, niż sprawność silnika Carnota pracującego pomiędzy takimi samymi temperaturami.

$$\eta_C \geq \eta_X \quad (44a)$$

Ale skoro silnik X jest “dowolny”, **sam może być silnikiem Carnota**. Prowadząc rozumowanie jak poprzednio, ale zamieniając C i X rolami, dojdziemy do wniosku, że

$$\eta_X \geq \eta_C \quad (44b)$$

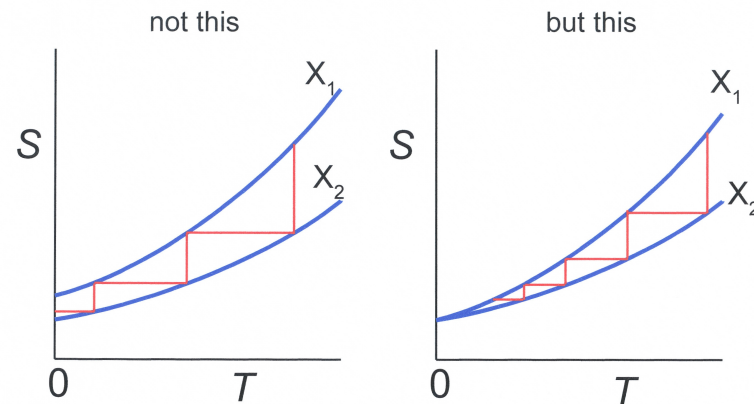
Nierówności (44) mogą być jednocześnie spełnione jedynie, gdy

$$\eta_C = \eta_X \quad (45)$$

Wszystkie silniki Carnota, niezależnie od ich czynników roboczych, pracujące pomiędzy tymi samymi temperaturami, mają takie same sprawności.

Trzecia Zasada Termodynamiki

Zmiana entropii ΔS w każdym izotermicznym procesie odwracalnym zmierza do zera gdy $T \rightarrow 0$. Innymi słowy, w granicy $T \rightarrow 0$ proces izotermiczny i adiabatyczny stają się nierozróżnialne. Jest to równoważne stwierdzeniu, że w skończonej liczbie procesów nie jest możliwe osiągnięcie zera absolutnego.



Ponieważ $DQ \leq T dS$, to *gdyby* możliwe było ochłodzenie układu do zera bezwzględnego, niemożliwe byłoby podniesienie jego temperatury. Temperatura $T = 0$ jest prawdziwym punktem osobliwym na skali temperatur: można się do niego nieograniczenie zbliżać, ale układ w temperaturze $T = 0$ nie wykazuje żadnego sensownego zachowania termodynamicznego.

Trzecia Zasada jest czasami *błędnie* formułowana w postaci “entropia znika w granicy $T \rightarrow 0$ ”. Po pierwsze, (9) pozwala zdefiniować entropię tylko z dokładnością do stałej addytywnej; dopiero po uwzględnieniu mechaniki kwantowej (nieznanej twórcom termodynamiki!) można jakoś próbować określić tę stałą. Po drugie, *znane* są przypadki ciał (układy amorficzne), które zachowują niezerową i praktycznie stałą entropię przy obniżaniu temperatury w pobliże zera bezwzględnego.

Komentarz

W Trzeciej Zasadzie mamy *Zmiana entropii . . . w każdym izotermicznym procesie odwracalnym zmierza do zera*. Czy to nie jest trywialne, gdyż “w każdym procesie odwracalnym zmiana entropii wynosi zero”? Nie! W twierdzeniu Clausiusa mamy równość dla procesów odwracalnych, a więc pojęcie procesu odwracalnego jest pierwotne w stosunku do pojęcia entropii. Po drugie, twierdzenie Clausiusa mówi o całkach *cyklicznych*, po krzywych zamkniętych, Trzecia Zasada natomiast mówi o dowolnych izotermicznych procesach odwracalnych, czyli o dowolnych drogach izotermicznych leżących na powierzchni stanu (patrz (9)).

Gdyby ktoś miał problemy z zapamiętaniem Zasad
Termodynamiki, polecam

- I. You can't win.
- II. You can't break even.
- III. You can't even quit the game.

