

## NERNST TEOREMİ VƏ ONUN TƏTBİQ OLUNMA HÜDUDLARI

E.Ə.Eyvazov<sup>1</sup>, S.A.Zeynalov<sup>2</sup>, S.Ş.Qurbanov<sup>1</sup>, V.İ.Hüseynov<sup>1</sup>

1-Azərbaycan Dövlət Pedaqoji Universiteti

2-Azərbaycan Müəllimlər İnstitutu

*Məqalədə göstərilir ki, Nernst teoremi, mahiyyətcə, Kvant xarakterlidir və onun mütləq sıfırdan yüksək temperaturda makroskopik sistemlərin araşdırılmasında istifadə olunması ciddi elmi əhəmiyyət kəsb etmir. Bu teorem yalnız ideal kristal-lik quruluşlu sistemlər üçün yararlıdır.*

Makroskopik sistemlərin fiziki xassələrinin tədqiqinin universal metodlarından biri olan termodinamik metoddan düzgün istifadə etmədikdə bir sıra anlaşılmamazlıqlar meydana çıxır. Son deyilənə misal olaraq ümumi fizika kurslarında kifayət qədər yer verilən Nernst teoremini (termodinamikanın üçüncü qanunu) göstərmək olar. Bir çox hallarda bu teoremdən istifadə etməklə ixtiyari temperaturda makroskopik sistemin hal funksiyaları (entropiya, entalpiya, sərbəst enerji və s.) hesablanılır və bununla da Nernst teoreminin ixtiyari temperatur və sistemlər üçün yararlılığı qəbul edilir. Aşağıda göstərəcəyik ki, son deyilənlər fiziki baxımdan düzgün hesab edilməməlidir.

Maddələrin istilik xassələrinə dair təcrübə nəticələri araşdıraraq Nernst 1906-cı ildə yeni bir fundamental qanun müəyyən etmişdir. Bu qanun Nernstin istilik teoremi, bir çox hallarda isə, termodinamikanın üçüncü qanunu adlanır. Nernst teoreminin klassik fizika baxımından şərhini və izahı hal-hazırda yalnız tarixi əhəmiyyət daşıyır. Belə ki, bu teorem mütləq sıfırda və ona bilavasitə yaxın temperaturda gedən proseslərlə əlaqədardır. Digər tərəfdən, belə ifrat aşağı temperaturlarda maddədə baş verən bütün fiziki proseslər kvant təbiətlidir, yəni onlar üçün klassik mənzərə yararsızdır. Son deyilənlər baxımından Nernstin istilik teoremi ilk dəfə Plank tərəfindən araşdırılmışdır və biz aşağıdakı şərhimizdə bu yanaşmaya əsaslanacağıq.

Planka görə Nernst teoreminin məzmunu aşağıdakı iki müddəə kimi verilə bilər [1]:

1) Mütləq sıfıra yaxınlaşdıqca sistemin entropiyası müəyyən bir sonlu qiymətə yaxınlaşır. Bu səbəbdən mütləq sıfırın bilavasitə yaxın ətrafında cismin entropiyasından danışmaq məna kəsb edir, məntiqlidir.

Bu müddəanın qeyri-ədiliyi entropiyanın ümumi termodinamik ifadəsində diqqəti cəlb edir. Doğrudan da, sistem  $T_0$  temperaturu halından  $T$  temperaturu hala keçdikdə entropiyanın dəyişməsi, ümumilikdə

$$S - S_0 = \int_{T_0}^T \frac{dQ}{T} \quad (1)$$

kimi təyin olunur [2]. İntegralaltı ifadədə temperatur məxrəcdə olduğundan,  $T \rightarrow 0$  K olduqda integralın yığılan olacağı aydın deyil. İntegralın yığılan, yaxud da dağılan olması mütləq sıfırın bilavasitə yaxın ətrafında  $dQ$ -nün necə dəyişməsindən asılıdır. Nernst teoreminin birinci müddəasına görə  $T \rightarrow 0$  K olduqda integral yığılandır;

2) Mütləq sıfırda sistemin bir tarazlıq halından digər tarazlıq halına keçməsinə səbəb olan bütün proseslər zamanı entropiya dəyişmir, sabit qalır; Bu müddəadan belə bir qənaətə gəlmək olar ki, (1) integralının  $T \rightarrow 0$  K olduqda yaxınlaşdığı qiymət sistemin hansı yekun (son) halda yerləşəcəyindən asılı deyil.

Nernst teoreminin hər iki müddəasını vahid bir müddədə ümumiləşdirmək olar: **mütləq sıfıra yaxınlaşdıqca entropiyanın dəyişməsi ( $S - S_0$ ), sistemin halını xarakterizə edən bütün parametrlərin ala biləcəyi qiymətlərdən asılı olmayaraq, müəyyən bir sonlu qiymətə yaxınlaşır.**

Nernst teoremi yalnız sistemin termodinamik tarazlıq hallarına aiddir. Onu qeyri - tarazlıq və metastabil hallara şamil etmək olmaz.

İstənilən taraz sistemin entropiyası mütləq sıfır temperaturunda şərti olaraq sıfıra bərabər qəbul edilərsə, entropiyanın təyinindəki qeyri-müəyyənlik aradan götürülür. Bu qaydada təyin olunan entropiya **mütləq entropiya** adlanır. Onda Nernst teoremini mütləq sıfır temperaturda, sistemi xarakterizə edən bütün parametrlərin hansı qiymətlər almasından asılı olmayaraq, mütləq entropiyanın sıfıra yaxınlaşması kimi də söyləmək olar.

Mütləq sıfır temperatura, prinsipə belə, çatmaq mümkün olmadığından, Nernstin istilik teoreminin ödənilməsi haqqında yalnız maddənin fiziki xassələrini mütləq sıfıra bilavasitə yaxın, ifrataşağı, temperaturlarda tədqiq etməklə səhli fikir yürüdülmə bilər.

Nernst teoreminin məntiqi nəticəsi olan və bu teoremin düzgünlüyünü təsdiq edən bəzi nəticələri nəzərdən keçirək.

Teoremin birinci müddəasından belə qənaətə gəlmək olar ki, mütləq sıfır temperaturuna yaxınlaşdıqca bütün maddələrin

istilik tutumları  $C_V$  və  $C_P$  sifira yaxınlaşmalıdır. Doğrudan da, sabit təzyiqdə  $dQ=C_P(T)dT'$  olduğundan, Nernst teoreminə əsasən

$$\int_0^T \frac{dQ}{T'} = \int_0^T \frac{C_P(T')}{T'} dT' \quad (2)$$

inteqralı yığılan olmalıdır. Lakin bu o, vaxt olar ki,  $T=0$  K olduqda  $C_P$  sifira yaxınlaşsın. Əks təqdirdə elə bir  $0 < T' < T$  temperatur intervalı tapmaq olardı ki, orada  $C_P$  sifirdan fərqli olar, yəni öz işarəsini saxlayardı. Tutaq ki, bu temperatur intervalında  $C_P$ -nin ən kiçik qiyməti  $C$ -dir. Aydınadır ki, belə olarsa, yuxarıdakı inteqral modulca

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

inteqralından kiçik olardı. Son inteqral loqarifmik olaraq dağıldığından, (2) inteqralı da dağılan olardı ki, bu da Nernst teoreminə ziddir. Alınan ziddiyyət  $T \rightarrow 0$  K olduqda  $C_P \rightarrow 0$  olduğuna dəlalət edir. Oxşar yolla göstərmək olar ki,  $T \rightarrow 0$  K olduqda  $C_V \rightarrow 0$ -dir.

Nernst teoremindən alınan son nəticələr onu göstərir ki, maddənin istilik tutumu hökmən temperaturdan asılı olmalıdır. Klassik yaxınlaşmada isə istilik tutumu temperaturdan asılı olmaya da bilər. Deməli, Nernst teoremi klassik fizika baxımından tam izah oluna bilməz. Son deyilənə ümumi məntiqi yaxınlaşmadan da gəlmək olardı. Doğrudan da, bir halda ki, Nernst teoremində söhbət mütləq sıfır temperaturu və onun bilavasitə yaxın ətrafından gedir və bu temperaturalarda bütün fiziki hadisələr kvant mexanikası qanunlarına müvafiq baş verir, onda klassik baxımdan Nernst teoremini araşdırmaq mənasızdır.

Statistik termodinamikanın əsas tənliyi olan Bolsman düsturuna əsaslanaraq, entropiyanın ehtimal xarakterli olmasını nəzərə almaqla, Nernst teoremini izah etmək olar. Bolsman düsturu entropiyanı bilavasitə mümkün mikrohalların sayı ilə əlaqələndirir [1]:

$$S = k \ln W \quad (3)$$

$k$  – Bolsman sabiti;  $W$  – termodinamik ehtimaldır.

(3)-dən görüldüyü kimi, entropiyanı hesablamaq, onun mahiyyətini anlamaq üçün mikrohal anlayışını kvant baxımından aydınlaşdırmaq lazımdır. Aydınadır ki, kvant təsəvvürlərində də entropiya kvant makrohalını almaqdan ötrü lazım olan kvant mikrohalların loqarifmi ilə təyin olunacaq. Kvant halı dedikdə sistemin bütünlükdə halını nəzərdə tutmaq və fərz etmək ki, sistem qapalıdır. Mütləq sıfır temperaturunda sistemin enerjisi minimumdur və əsas hal cırılmamış olduqda mümkün kvant halla-

rının sayı vahidə bərabərdir. Əsas hal cırılmamış olarsa, kvant hallarının sayı cırılma dərəcəsinə bərabər olar. Hər iki halda cırılma dərəcəsi, sonlu olduğundan deyə bilərik ki, termodinamik ehtimal, nəticədə isə entropiya, sonlu bir qiymətə malik olacaq. Bu isə Nernst teoreminin birinci müddəasının ödənilməsi deməkdir. Deyilənlər baxımında teoremin ikinci müddəasını da nəzərdən keçirək. Xarici parametrlər (məsələn, təzyiq və həcm) dəyişdikdə kvant halı və bu halın enerjisi dəyişir: ilkən cırılmamış hallar ayrı-ayrı səviyyələrə (hallara) parçalana bilər, yaxud da təklənmiş sadə hallar biri-biri ilə birləşərək yeni bir hal yarada bilərlər.

Termodinamik tarazlıqda olan sistem mütləq sıfır temperaturunda ən aşağı enerji halında, əsas halda, yerləşir. Əgər xarici parametrlərin dəyişməsi ilə əsas halın cırılma dərəcəsi dəyişmirsə, onda mikrohalların sayı və nəticədə sistemin entropiyası da dəyişməyəcək və beləliklə, Nernst teoreminin ikinci müddəası ödəniləcək. Xarici təsirlərlə sıfırıncı səviyyənin cırılma dərəcəsi dəyişdikdə isə sistemin entropiyası müəyyən qədər dəyişir. Lakin, göstərmək olar ki, bu dəyişmə, bir çox hallarda sonsuz kiçikdir və onu nəzərdən atmaq olar. Məsələn, tutaq ki, əsas hal (ən aşağı enerji səviyyəsi) ikiqat cırılma dərəcəsinə çatmışdır. Bu, mikrohallar sayının 2 dəfə, entropiyanın isə  $\Delta S = k \ln 2$  qədər artması deməkdir. Bolsman sabiti  $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{C/K}$  və  $\ln 2 \approx 0,693$  olduğundan  $\Delta S \approx 9,5 \cdot 10^{-23} \text{C/K}$  olar. Əgər əsas halın cırılma dərəcəsi  $10^{23}$  dəfə artsa, entropiyanın dəyişməsi  $\Delta S \approx 23 k \ln 10 \approx 53 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \text{C/K} = 7,3 \cdot 10^{-22} \text{C/K}$  olardı. Göründüyü kimi ən kiçik və ən böyük cırılma dərəcələrinə uyğun gələn halların hər birində mütləq sıfır temperaturda entropiyanın dəyişməsi nəzərdən atılacaq qədər sonsuz kiçikdir. Deməli, makroskopik sistemin cırılma dərəcəsi entropiyaya, praktiki olaraq, əlavə vermir.

Temperaturun artması ilə sistem daha yüksək enerji hallarına keçir, mikrohalların sayı, nəticədə isə sistemin entropiyası artır. Bu səbəbdən təbii ki, mütləq sıfırda tutula biləcək enerji hallarının sayı vahidə, entropiya isə sifira bərabər olmalıdır. Onda Nernst teoremini ideal sistem üçün aşağıdakı kimi də söyləmək olar: **sistem ən aşağı enerji səviyyəsində yerləşdikdə onun entropiyası sıfır olur.** Bu, çox vaxt termodinamikanın III qanunu da adlanır. Termodinamikanın I və II qanunları kimi III qanunun da əsasında çoxsaylı təcrübi nəticələrin ümumiləşdirilməsi durur. III qanunun I və II qanunlarla heç bir əlaqəsi yoxdur [4]. O, müstəqil elmi və praktiki əhəmiyyət kəsb edir. Üçüncü qanunla əlaqədar bir vacib məsələni də qeyd etmək zəruridir. Nernstin istilik teoremində – termodinamikanın üçüncü qanunda, söhbət mütləq sıfır və

onun bilavasitə yaxın ətrafında baş verən (və biləcəkdir) fiziki hadisələrdən gəlir. Bütün məlum qaz və maye (normal təzyiqdə ifrat axıcı helium mayesi müstəsna olmaqla) aqreqat halları bu temperaturalarda mövcud olmadığından III qanunda söhbət yalnız, bərk aqreqat halında yerləşən maddələrdən gedə bilər. Digər tərəfdən mayələrin donması nəticəsində yaranan şüşəvari və amorf bərk maddələr dayanıqsız, metastabil olduğundan, onlara termodinamika qanunlarını tətbiq etmək olmaz. (Söhbət tarazlıq termodinamikasından gəlir: Nernst teoremi məhz tarazlıq prosesləri üçün yararlıdır). Deməli, üçüncü qanun tam məzmununda yalnız ideal kristallik quruluşlu (deffektsiz), əsas halda isə ən aşağı enerji səviyyəsi cırlamayan, bərk cisimlərə şamil edilə bilər. İdeal kristal quruluşlu maddələr mövcud olmadığından bütün real sistemlərdə mütləq sıfırda entropiya həmişə sıfırdan fərqli

olacaq. Bu isə, xüsusi halda, o deməkdir ki,  $T \rightarrow 0$  K olduqda  $S \rightarrow 0$  və  $C \rightarrow 0$  reallıqda heç vaxt həyata keçə bilməz.

Son deyilən, termodinamik tarazlıqda yerləşən statistik sistemdə hissəciklər arasında enerjinin qeyri-bərabər paylanması da irəli gəlir: mütləq sıfırdan fərqli bütün temperaturalarda enerji fluktuasiyası mövcud olduğundan bu və ya digər xarakterli defektlər yaranır, bu isə entropiyanın sıfırdan fərqliliyinə gətirir.

Yuxarıda deyilənlərə əsasən bu qənaətə gəlmək olar ki, Nernst teoremi mahiyyətə kvant təbiətlidir və yalnız ideal kristallara tətbiq oluna bilər. Praktikada bu teoremə əsaslanaraq, 0 K –dən fərqli ixtiyari temperaturda aparılan hesablamalar, fiziki baxımdan, bir o qədər də əhəmiyyət kəsb etmir.

#### ƏDƏBİYYAT

1. Э.Ферми Термодинамика. Харьков. 1969.
2. Eyvazov E.Ə., Qurbanov S.S., Xəlilov S.X. Molekulyar fizika və termodinamikaya giriş. Bakı. 2010.
3. Киттель Ч. Статистическая термодинамика. Москва. 1972.
4. Ф.Рейф. Статистическая физика. М: 1972.

#### ТЕОРЕМА НЕРНСТА И ПРЕДЕЛЫ ЕЁ ПРИЛОЖЕНИЯ

*Е.А.Эйвазов, С.А.Зейналов, С.Ш.Курбанов, В.И.Гусейнов*

*В статье, на общедоступном уровне анализировано содержание теоремы Нернста и сделано заключение, что она пригодна лишь применительно к идеальным кристаллам. Приложение её к реальным макроскопическим телам при температурах отличной от 0 K лишено строгого физического смысла.*

#### NERNST THEOREM AND ITS APPLICATION SCOPE

*E.A.Eyvazov, S.A.Zeynalov, S.Sh.Gurbanov, V.I.Huseynov*

*The article retraces the Nernst theorem in essence to conclude that it is applicable to ideal crystallines only. Its application to real macroscopic bodies at temperatures other than 0 K is physically senseless.*