



w którym liczba stanów mikroskopowych  $\Omega$  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  $1 \text{ cm}^3$  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