что уменьшение объема тела увеличивает его давление (и наоборот), можно сказать, что уменьшение (увеличение) объема тела стимулирует в нем процессы, стремящиеся уменьшить (увеличить) его давление.

В дальнейшем мы встретимся с целым рядом различных применений этих результатов (к растворам, химическим реакциям и т. п.).

Отметим еще, что если в неравенствах (22,8) в качестве величины y взять объем тела, то будем иметь

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_y = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_v}, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{Y=0} = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P = \frac{T}{C_p},$$

поскольку условие $Y=0$ означает в этом случае $P=P_0$, т. е. постоянство давления. Таким образом, мы снова получаем известные уже нам неравенства $C_p > C_v > 0$.

Аналогично, если в (22,10) в качестве y взять энтропию тела, то условие $Y=0$ будет означать постоянство температуры $T=T_0$, и мы найдем

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S < \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0$$

— тоже известный уже нам результат.

§ 23. Теорема Нернста

Тот факт, что теплоемкость C_v положительна, означает, что энергия есть монотонно возрастающая функция температуры. Напротив, при падении температуры энергия монотонно уменьшается, и, следовательно, при наименьшей возможной температуре, т. е. при абсолютном нуле, тело должно находиться в состоянии с наименьшей возможной энергией. Если рассматривать энергию тела как сумму энергий частей, на которые можно мысленно его разделить, то можно утверждать, что и каждая из этих частей будет находиться в состоянии с наименьшей энергией; ясно, что минимальному значению суммы должны соответствовать и минимальные значения всех ее слагаемых.

Таким образом, при абсолютном нуле любая часть тела должна находиться в одном определенном — основном — квантовом состоянии. Другими словами, статистические веса этих частей равны единице, а потому равно единице и их произведение, т. е. статистический вес макроскопического состояния тела в целом. Энтропия же тела — логарифм его статистического веса — равна, следовательно, нулю.

Поэтому мы приходим к следующему важному заключению: энтропия всякого тела обращается в нуль при абсолютном нуле температуры (так называемая *теорема Нернста* (W. Nernst, 1906)[1]).

Подчеркнем, что эта теорема является следствием квантовой статистики, в которой существенную роль играет понятие о дискретных квантовых состояниях. Она не может быть доказана в чисто классической статистике, в которой энтропия вообще определяется лишь с точностью до произвольной аддитивной постоянной (см. § 7).

Теорема Нернста позволяет сделать заключения и о поведении некоторых других термодинамических величин при $T \to 0$. Так, легко видеть, что при $T=0$ обращаются в нуль теплоемкости — как C_p, так и C_v:

$$C_p = C_v = 0 \quad \text{при} \quad T=0. \tag{23,1}$$

Это следует непосредственно из определения теплоемкости, написанного в виде

$$C = T\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{\partial S}{\partial \ln T}.$$

При $T \to 0$ имеем: $\ln T \to -\infty$, а поскольку S стремится к постоянному пределу (к нулю), ясно, что написанная производная стремится к нулю.

Далее, обращается в нуль коэффициент теплового расширения

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = 0 \quad \text{при} \quad T=0. \tag{23,2}$$

Действительно, эта производная равна производной $-(\partial S/\partial P)_T$ (см. (16,4)), обращающейся при $T=0$ в нуль, поскольку $S=0$ при $T=0$ и произвольном давлении.

Аналогично убеждаемся в том, что и

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = 0 \quad \text{при} \quad T=0. \tag{23,3}$$

Обычно энтропия обращается при $T \to 0$ в нуль по степенному закону, т. е. как $S = aT^n$, где a—функция давления или объема. Очевидно, что в этом случае теплоемкости и величины $(\partial V/\partial T)_P$, $(\partial P/\partial T)_V$ обращаются в нуль по тому же закону (с тем же n).

Наконец, можно видеть, что разность $C_p - C_v$ обращается в нуль быстрее, чем самые теплоемкости, т. е.

$$\frac{C_p - C_v}{C_p} = 0 \quad \text{при} \quad T=0. \tag{23,4}$$

---

[1]) Во избежании недоразумений подчеркнем, что речь идет о стремлении температуры к нулю при каких-либо в остальном неизменных условиях — скажем, при постоянном объеме или постоянном давлении. Если же, например, стремить к нулю температуру газа одновременно с неограниченным уменьшением его плотности, то энтропия может и не обратиться в нуль.

Действительно, пусть при $T \to 0$ энтропия стремится к нулю по закону $S \sim T^n$. Из формулы (16,9) видно, что тогда $C_p - C_v \sim T^{2n+1}$, так что $(C_p - C_v)/C_p \sim T^{n+1}$ (следует иметь в виду, что сжимаемость $(\partial V/\partial P)_T$ остается при $T=0$, вообще говоря, отличной от нуля конечной величиной).

Если известна теплоемкость тела во всем диапазоне изменения температуры, то энтропия может быть вычислена путем интегрирования, причем теорема Нернста позволяет установить значение постоянной интегрирования. Так, зависимость энтропии от температуры при заданном значении давления определится по формуле

$$S = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT. \tag{23,5}$$

Для тепловой функции аналогичная формула гласит:

$$W = W_0 + \int_0^T C_p dT, \tag{23,6}$$

где W_0 — значение тепловой функции при $T=0$. Для термодинамического потенциала $\Phi = W - TS$ соответственно имеем

$$\Phi = W_0 + \int_0^T C_p dT - T\int_0^T \frac{C_p}{T} dT. \tag{23,7}$$

§ 24. Зависимость термодинамических величин от числа частиц

Наряду с энергией и энтропией свойством аддитивности обладают также и такие термодинамические величины, как F, Φ, W (как это следует непосредственно из их определения, если учесть, что давление и температура постоянны вдоль находящегося в равновесии тела). Это свойство позволяет сделать определенные заключения о характере зависимости всех этих величин от числа частиц в теле. Мы будем рассматривать здесь тела, состоящие из одинаковых частиц (молекул); все результаты могут быть непосредственно обобщены на тела, состоящие из различных частиц — смеси (см. § 85).

Аддитивность величины означает, что при изменении количества вещества (а с ним и числа частиц N) в некоторое число раз эта величина меняется во столько же раз. Другими словами, можно сказать, что аддитивная термодинамическая величина должна быть однородной функцией первого порядка относительно аддитивных переменных.

Выразим энергию тела в виде функции энтропии и объема, а также числа частиц. Поскольку S и V сами по себе тоже