

ТЕПЛОВОЙ ЗАКОН НЕРНСТА  
И ЭМПИРИЧЕСКОЕ ВЫЧИСЛЕНИЕ ЭНТРОПИИ  
И СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ

6.1. Физический смысл закона Нернста

Для пояснения содержания закона Нернста я обычно прибегаю к одному, в некоторых отношениях довольно своеобразному способу рассмотрения.

Представим себе газ, заключенный в цилиндр, который термически изолирован, и будем подвергать этот газ равновесному адиабатному сжатию. Известно, что температура газа повышается. Спрашивается, почему она возрастает, как это понять с молекулярной точки зрения? Молекулы газа находятся в движении. Ударяясь о стенки и о поршень, они изменяют направление своего движения, причем каждый раз, когда какая-либо молекула ударяется о движущийся поршень, эта молекула приобретает некоторый прирост скорости, заимствованный от поршня. При каждом таком соударении этот прирост скорости, конечно, весьма мал. Однако он не равен нулю. Допустим, что мы стали двигать поршень в два раза медленнее; тогда раньше, чем он пройдет определенное расстояние, та же, какая-то замеченная нами молекула успеет в два раза большее число раз удариться о поршень, и поэтому (хотя каждый раз она получит теперь в два раза меньший прирост скорости, но так как число ударов также в два раза возрастет) общий прирост скорости, а стало быть, в итоге и общее повышение температуры, вызванное определенным перемещением поршня, останутся без изменения. Поэтому, когда мы переходим в пределе к бесконечно медленному перемещению поршня, эффект повышения температуры сохраняется и равновесное адиабатное сжатие приводит к разогреву газа. Эти простые соображения об адиабатно сжимаемом газе полезно иметь в виду, анализируя содержание закона Нернста.

Допустим, что под поршнем в непроницаемом для тепла цилиндре в начальный момент процесса находился кристалл (или вообще конденсат), охлажденный до абсолютного нуля. Спросим себя, имеются ли какие-либо физические основания к тому, чтобы кристалл этот стал нагреваться, когда, постепенно повышая давление на поршень, мы подвергнем кристалл равновесному адиабатному сжатию. Если при абсолютном нуле частицы кристалла неподвижны (а внутриатомные движения в данном случае нас не интересуют), то поршень, перемещаемый бесконечно медленно, будет, оттесняя, только сближать частицы, расположенные в узлах кристаллической решетки, преодолевая действующие между ними силы отталкивания, и не видно, чтобы он мог сообщить этим частицам какую-либо скорость колебательного движения. Действительно, откуда могло бы возникнуть ускорение частиц, если с самого начала опыта они не имели некоторой хотя бы малой скорости, с которой ударялись бы об оттесняющий их поршень.

Воздействие поршня на частицы кристалла при бесконечно медленном смещении поршня не обязательно рассматривать как удар, способный привести ранее неподвижные частицы кристалла в колебание; действительно, можно представить себе, что в начальный момент поршень, находясь в соприкосновении с поверхностью кристалла, был неподвижен; силу, вызывающую смещение поршня, а стало быть, и частиц кристалла, мы будем считать плавно, бесконечно медленно возрастающей от нуля; при таких условиях явление удара не имеет места.

Итак, мы вправе заключить, что начатое при абсолютном нуле равновесное адиабатное сжатие кристалла не вызывает разогревания кристалла. Мы

приходим, таким образом, к важному выводу, что *изотерма абсолютного нуля совпадает с адиабатой*.

Отложим на оси абсцисс удельные объемы, а на оси ординат — давление (рис. 15). Изберем в качестве *нулевого состояния* состояние  $C_0$  кристалла при нулевом давлении и при температуре абсолютного нуля. Адиабату, проходящую через точку  $C_0$ , назовем *нулевой адиабатой*. Учитывая, что энтропия есть величина разностная, мы должны сказать, что все состояния, лежащие на нулевой адиабате, имеют энтропию, равную нулю по отношению к избранному нами начальному состоянию. Нулевая адиабата есть в то же время нулевая изоэнтропа. Мы пришли к выводу, что нет никаких физических оснований ожидать, чтобы процесс, изображаемый нулевой адиабатой, сопровождался каким-либо повышением температуры. Иначе говоря, мы пришли к выводу, что *при абсолютном нуле равновесное сжатие кристалла происходит без изменения энтропии, остающейся равной нулю*.

В указанном положении, если его распространить на все процессы, проводимые в аналогичной обстановке, заключается суть закона Нернста, который можно сформулировать так: *любой равновесный адиабатный процесс, начатый при абсолютном нуле, не сопровождается повышением температуры*. Иначе ту же мысль можно высказать следующим образом: *изотерма абсолютного нуля совпадает с изоэнтропой*. Это, в частности, означает (если учесть сделанное соглашение о выборе «нулевого состояния»), что *энтропия приобретает нулевое значение при любом давлении, коль скоро тело охлаждено до абсолютного нуля*.

В связи с вышеприведенным рассуждением может возникнуть ряд сомнений. Действительно, считается, — и с этим, конечно, все согласны, — что теорема Нернста в основном имеет квантовое содержание. Изложенное же мной рассуждение не выходит за рамки чисто классических взглядов, и тем не менее оно позволяет предвидеть закон Нернста. Как объяснить, что это чисто классическое рассмотрение вплотную подводит нас к выводам, которые в действительности имеют квантовое содержание? По этому поводу нужно отметить несколько обстоятельств.

А именно, прежде всего, следует обратить внимание на внутреннюю противоречивость классического рассмотрения затронутой проблемы о свойствах вещества при абсолютном нуле. Действительно, наряду с вышеприведенным рассуждением можно построить другое, исходящее из классического максвеллова закона о равномерном распределении энергии по степеням свободы, причем, как известно, в этом случае вывод гласит, что теплоемкость тел должна оставаться неизменной вплоть до самых низких температур. Но этот вывод противоречит закону Нернста, так как из утверждения, что при абсолютном нуле адиабата совпадает с изотермой, как будет показано ниже, с неизбежностью вытекает следствие, что теплоемкость тел при понижении температуры до абсолютного нуля тоже постепенно убывает до нуля.

Таким образом, из двух классических рассуждений, имеющих, казалось бы, одинаковые основания, одно приводит к закону Нернста, другое — к его отрицанию. Такая внутренняя противоречивость типична для классической теории в тех областях, где она должна быть заменена квантовой теорией. Можно указать аналогичный пример в теории теплового излучения. Здесь классическое рассмотрение, с одной стороны, приводит к правильным законам Стефана — Больцмана и Вина, с другой стороны, оно приводит

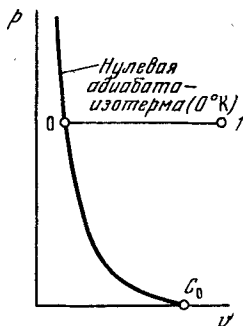


Рис. 15. К пояснению физического смысла закона Нернста

к неправильной и парадоксальной формуле Рэля — Джинса, которая противоречит факту теплового равновесия, тогда как в других случаях классическая теория отлично объясняет тепловое равновесие. Известно, что исторически как раз раскрытие указанного противоречия в термодинамике излучения вызвало замену классических взглядов квантовыми (это было сделано Планком в 1900 г.).

Мне кажется, что вышеприведенное рассуждение, касающееся молекулярного механизма равновесного адиабатного сжатия при абсолютном нуле, интересно и поучительно в том отношении, что, с одной стороны, оно ведет к закону Нернста и в то же время вскрывает противоречивость классических взглядов на свойства веществ при температурах, близких к абсолютному нулю.

Далее, существенно отметить, что упомянутое рассуждение успешно только для температуры абсолютного нуля, но не для температур, близких к абсолютному нулю. Действительно, рассматривая адиабатное сжатие кристалла, имеющего температуру, близкую к абсолютному нулю (но не равную нулю), мы уже не можем на основании молекулярной картины сжатия предугадать, что в этом случае сжатие почти не приведет к повышению температуры.

Наконец, можно, отметить и то, что нами не была принята во внимание нулевая энергия; строго следуя классическим взглядам, мы считали, что при абсолютном нуле все атомы находятся в полном покое. Квантовая же теория указывает, что твердые тела, да и газы в состоянии вырождения имеют при абсолютном нуле некоторую остаточную энергию. Если бы мы приняли существование этой нулевой энергии, то приведенное выше рассуждение не привело бы к цели.

Несмотря на все перечисленные обстоятельства, существенно осложняющие дело, я все же склонен считать, что указанное рассуждение близко соответствует физической сути закона Нернста. Руководствуясь этим, я возражаю против, как мне кажется, неосновательного обобщения закона Нернста, предложенного Льюисом.

В 1927 г. Льюис выдвинул гипотезу, что энтропия стремится к нулю, когда при неизменной температуре бесконечно повышается давление. Это утверждение как бы является аналогом закона Нернста, по которому энтропия стремится к нулю, когда при неизменном давлении бесконечно повышается величина  $1/T$ , где  $T$  — абсолютная температура. Мне кажется, что эта идея Льюиса не имеет и тени правдоподобия. Более того, я думаю, что при повышении давления до чрезмерно больших величин даже на нулевой адиабате должен начаться разогрев, т. е. нарушиться теорема Нернста.

Действительно, обратимся снова к молекулярной картине адиабатного бесконечно медленного сжатия кристалла, взятого при абсолютном нуле. Мы заключили, что нет оснований для разогрева, пока мы осторожно, постепенно оттесняем атомы из их положения равновесия в узлах кристаллической решетки, приближая их друг к другу. Однако в конце концов при чрезмерном повышении давления будет достигнуто столь тесное расположение атомов, что электронные оболочки атомов перекроются. Поскольку электроны атомов всегда находятся в движении, то весьма вероятно, что смыкание электронных оболочек вызовет такие пертурбации, которые могут породить колебание атомов, т. е. создадут повышение температуры. Все это говорит в пользу предположения, противоположного гипотезе Льюиса, а именно, что при очень больших давлениях закон Нернста может не оправдаться: на нулевой адиабате в области очень больших давлений температура может оказаться не равной абсолютному нулю.

Нужно заметить, что на основании экспериментальных данных Бриджмен пришел к точно такому же заключению. Он утверждает, что будущее должно доказать ограниченную применимость закона Нернста в области весьма больших давлений.

Обратимся к статистической интерпретации закона Нернста. Очевидно, что поскольку энтропия при абсолютном нуле становится равной нулю, то при абсолютном нуле термодинамическая вероятность, связанная с энтропией соотношением Больцмана (3.24)

$$S = k \ln W,$$

должна равняться единице. Это означает, что макросостояние при абсолютном нуле реализуется посредством некоторого единственного, вполне определенного микрораспределения. По законам механики это микрораспределение соответствует минимуму потенциальной энергии. Такое статистическое понимание закона Нернста показывает, что мы можем встретиться с исключениями. Во-первых, исключения можно ожидать тогда, когда мы имеем при абсолютном нуле несколько возможных микрораспределений, отвечающих минимальному значению энергии. Однако для твердых тел возможность такой мультиплетности минимального уровня энергии квантовая теория отрицает. Во-вторых, отступления от закона Нернста могут быть связаны также с нарушением регулярного строения твердого тела. Это обычно имеет место, так как в большинстве случаев твердое тело представляет собой не монокристалл, а совокупность мельчайших кристалликов («зерен») с искаженной решеткой.

Для тел поликристаллического строения (и при всех вообще искажениях кристаллической решетки) термодинамическая вероятность макросостояния при абсолютном нуле, очевидно, уже не равна единице, и поэтому энтропия таких тел при абсолютном нуле может на некоторую небольшую величину отличаться от нуля.

Обычно отступление от закона Нернста вследствие искажений кристаллической решетки или зернистости тела чрезвычайно малы. Но по понятным причинам эти отступления оказываются весьма значительными, если вместо кристаллического тела мы имеем аморфное тело, т. е. переохлажденную жидкость, застывшую в виде стекла. В этом случае макросостоянию при абсолютном нуле может отвечать (соответственно различным расположениям молекул) множество микрораспределений. В связи с этим энтропия аморфного тела при абсолютном нуле может существенно отличаться от нуля. По исследованию Келли, сделанному в 1919 г. (и опубликованному в J. Am. Chem. Soc., 51, 779), для кварцевого стекла при абсолютном нуле энтропия имеет значение 0,9 кал/град·моль, для этилового спирта 2,6 кал/град·моль, для глицерина 4,6 кал/град·моль.

В связи с возможностью подобного рода отступлений обычно в термодинамике различают тела Нернста от тел, не являющихся таковыми, причем под телами Нернста подразумевают те термодинамические системы, которые, по соображениям статистики, должны вполне строго следовать закону Нернста и должны иметь при абсолютном нуле энтропию, точно равную нулю.

## 6.2. Вычисление энтропии на основе закона Нернста и некоторые следствия закона Нернста

Закон Нернста в особенности важен благодаря упрощениям, которые он приносит в задачу эмпирического вычисления энтропий и свободной энергии.

До установления Нернстом его теплового закона эмпирическое вычисление энтропии являлось необходимым производить по формуле Кирхгофа <sup>1</sup>

$$S_2 - S_1 = \left( \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{p_2} dT}{T} \right)_{p_2} - \left( \int_{p_1}^{p_2} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp \right)_{T_1}. \quad (6.1)$$

<sup>1</sup> Она выводится из уравнений (4.27) и (d); см. стр. 118, гл. IV.