

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 ¹

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

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

Мы видим, что для пользования формулой Кирхгофа нужно было знать зависимость теплоемкости от температуры и зависимость коэффициента расширения от давления. Таким образом, нужно было иметь, в сущности, почти полную картину уравнения состояния. Поэтому возможность эмпирического вычисления энтропии была фактически крайне ограничена.

Закон Нернста чрезвычайно упростил вычисление энтропии. Желая вычислить энтропию какого-либо тела в состоянии I по отношению к его «нулевому состоянию» S_0 (кристалл при $p = 0$ и $T = 0$) и учитывая, что энтропия как сумма приведенных теплот не зависит от пути процесса, мы можем избрать любой путь перехода из S_0 в I . Для применения закона Нернста проще всего избрать такой путь перехода: исходя из нулевого состояния S_0 , адиабатно сжать тело до требуемого давления и затем изобарно нагреть его до требуемой температуры (см. рис. 15).

Поскольку первая часть процесса, проводимая по адиабате, не связана ни с притоком, ни с отдачей тела, то ясно, что энтропия тела в состоянии I по отношению к S_0 определяется суммой приведенных теплот во второй изобарной части процесса:

$$S = \left(\int_0^T \frac{C_p dT}{T} \right)_p. \quad (6.2)$$

Здесь в силу закона Нернста нижним пределом интегрирования служит $T = 0^\circ \text{K}$. Если бы закон Нернста не был справедлив, то в результате первой стадии рассмотренного нами процесса температура сделалась бы отличной от нуля и нижний предел интегрирования в (6.2) оказался бы величиной, нам не известной.

Энтропию по отношению к какому-либо иному начальному состоянию (например, по отношению к «нормальному» — «стандартному» — состоянию при $p_0 = 1 \text{ атм}$ и $t_0 = 0^\circ \text{C}$ или 25°C) вычисляют как разность «абсолютных» энтропий

$$S - S_0 = \left(\int_0^T \frac{C_p dT}{T} \right)_p - \left(\int_0^{T_0} \frac{C_{p_0} dT}{T} \right)_{p_0}. \quad (6.3)$$

Таким образом, для полного вычисления энтропии из экспериментальных данных достаточно изучить, как изменяется теплоемкость тела при охлаждении его до абсолютного нуля при неизменности интересующего нас давления. Благодаря закону Нернста отпала необходимость знать для вычисления энтропии зависимость коэффициента расширения от давления, что раньше требовалось согласно (6.1). Это, конечно, весьма значительное упрощение.

На практике вычисление энтропии часто проводят графическим способом. С этой целью (учитывая, что $\frac{dT}{T} = d \ln T = \ln 10 d \lg T$ и что при $T = 0 \lg T = -\infty$) выражение энтропии, по Нернсту, переписывают так:

$$S = \ln 10 \int_{-\infty}^{\lg T} C_p d \lg T. \quad (6.4)$$

На оси абсцисс откладывают логарифмы температуры, а на оси ординат — теплоемкость как функцию логарифма температуры. Получается график типа, изображенного на рис. 16. При $\lg T = 0$, т. е. при $T = 1^\circ \text{K}$, теплоемкость C_p уже близка к нулю, а при дальнейшем уменьшении температуры, в области отрицательных логарифмов температуры, кривая теплоемкости должна еще больше спадать к оси абсцисс. Поэтому площадью под этой кривой в области отрицательных логарифмов температуры смело можно пренебречь и считать, что энтропия пропорциональна площади, за-

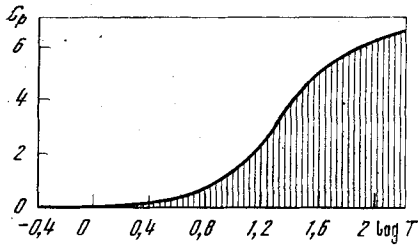


Рис. 16. К расчету энтропии вещества по температурной зависимости его теплоемкости

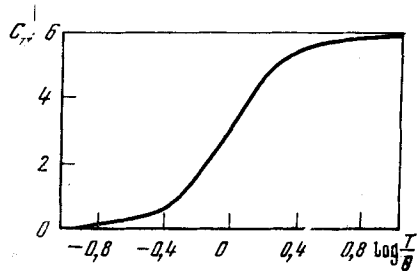


Рис. 17. Зависимость изохорной теплоемкости от приведенной температуры T/Θ

штрихованной на рис. 16. Построив по экспериментальным данным кривую $C_p = f(\lg T)$, вычисляют энтропию, взвешивая указанную площадь или измеряя ее планиметром (в первом случае, чтобы получить $S = f(T)$, перед каждым следующим взвешиванием отрезают от площади полоску, соответствующую по ширине определенному уменьшению температуры, например каждый раз на 10°).

Во многих случаях для более или менее точного вычисления энтропии кристаллических тел по формуле (6.2) оказывается достаточным произвести измерение теплоемкости всего лишь при одной какой-либо достаточно низкой температуре. Пользуясь таблицей дебаевской функции теплоемкости, устанавливают, какому значению приведенной температуры $\tau = T/\Theta$ соответствует полученная из опыта величина теплоемкости (отнесенной к граммотому), и, разделив абсолютную температуру, при которой было произведено измерение, на найденное значение приведенной температуры, узнают, таким образом, характеристическую температуру тела $\Theta = T/\tau$, что позволяет воспользоваться таблицей дебаевской функции энтропии. Удобно иметь график дебаевской функции теплоемкости в форме

$$C_p^{\text{Деб}} = f\left(\lg \frac{T}{\Theta}\right)$$

(рис. 17, изображенный на кальке). Очевидно, что значение характеристической температуры не влияет на форму кривой; когда по оси абсцисс отложены значения $\lg T$, а не $\lg T/\Theta$, то разным значениям Θ соответствуют кривые, получаемые перемещением одной и той же кривой параллельно оси абсцисс (так как $\lg \frac{T}{\Theta} = \lg T - \lg \Theta$). Если мы возьмем точку пересечения кривой с прямой, проведенной параллельно оси абсцисс на высоте полученного из опыта значения теплоемкости, и определим, насколько абсцисса этой точки меньше $\lg T$, где T — абсолютная температура, при которой производилось измерение теплоемкости, то получим $\lg \Theta$. Если же для интересующего нас тела измерения теплоемкости проведены при нескольких достаточно низких температурах, то, зафиксировав экспериментальные точки в аналогичном графике $C_p = f(\lg T)$ и накладывая на него кальку с функцией Дебая, можно сразу видеть, удовлетворяет ли температурный ход теплоемкости дебаевскому закону; когда экспериментальные точки удовлетворительно ложатся на теоретическую кривую при том или ином горизонтальном сдвиге кальки относительно графика, то расстояние между нулевыми абсциссами дает $\lg \Theta$.

Льюис обнаружил любопытное обстоятельство: когда температурное изменение теплоемкости какого-либо многоатомного твердого тела ни при каких значениях Θ не может быть представлено функцией Дебая, то оно довольно точно может быть выражено той же функцией, если аргументом взята приведенная температура в степени n , где n — эмпирический показатель

степени, различный для разных тел ($n < 1$):

$$C_p = C_p^{\text{Деб}} \left(\frac{T}{\Theta} \right)^n.$$

Очевидно, что в этом случае (когда мы имеем дело с твердыми телами «второго класса», как их называет Льюис) для использования таблиц дебаевских функций требуется произвести по меньшей мере два измерения теплоемкости тела при двух каких-либо достаточно низких температурах T_1 и T_2 . Установив соответствующие им приведенные температуры τ_1 и τ_2 , нетрудно определить Θ и n из двух уравнений

$$\tau_1 = \left(\frac{T_1}{\Theta} \right)^n \text{ и } \tau_2 = \left(\frac{T_2}{\Theta} \right)^n.$$

Как я уже упоминал, излагая квантовую теорию твердого тела, хорошее согласие с данными опыта часто может быть получено, если в теоретическое выражение для теплоемкости наряду с дебаевской функцией ввести эйнштейновскую функцию для теплоемкости ядерных колебаний в атомных группах, расположенных в узлах кристаллической решетки.

Обычно закон Нернста формулируют как утверждение, что (когда в качестве «нулевого состояния» избрано состояние кристалла при абсолютном нуле) энтропия (отнесенная к указанному начальному состоянию) при понижении температуры до абсолютного нуля стремится к нулю:

$$S_{T \rightarrow 0} \rightarrow 0. \quad (6.5)$$

Это есть математическое выражение того обстоятельства, что при приближении к абсолютному нулю изотермы теснятся к «нулевой адиабате», для которой энтропия при указанном выборе начального состояния есть нуль. Но если левая часть уравнения (6.2) стремится к нулю при понижении температуры до абсолютного нуля, то, значит, и теплоемкость C_p , входящая в подынтегральное выражение правой части, также должна стремиться к нулю

$$(C_p)_{T \rightarrow 0} \rightarrow 0. \quad (6.6)$$

Аналогично из (6.1) мы заключаем, что производная $(\partial v / \partial T)_p$, а следовательно, и коэффициент расширения $\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$ также стремятся к нулю при $T \rightarrow 0$:

$$\alpha_{T \rightarrow 0} \rightarrow 0. \quad (6.7)$$

Согласно уравнению (4,33')

$$C_p - C_v = \alpha^2 T P_{p v}$$

$C_p - C_v$ пропорциональна квадрату коэффициента расширения, следовательно, при абсолютном нуле не только C_p , но также и C_v стремятся к нулю:

$$(C_v)_{T \rightarrow 0} \rightarrow 0. \quad (6.8)$$

Так как свободная энергия меньше внутренней энергии на величину связанной энергии, которая выражается произведением температуры на энтропию ($F = U - TS$), то очевидно, что при абсолютном нуле свободная энергия совпадает с внутренней

$$F_{T \rightarrow 0} \rightarrow U. \quad (6.9)$$

Более того, совпадают также и температурные производные обеих этих

величин, причем обе они равны нулю. Действительно,

$$\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{\partial U}{\partial T} - T \frac{\partial S}{\partial T} - S;$$

если дифференцирование проводится при неизменном объеме, то в правой части приведенного уравнения первые два члена сокращаются и

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v = -S;$$

если же дифференцирование проводится при неизменном давлении, то два упомянутых члена могут быть заменены (из уравнения $TdS = dU + pdv$) через $-p$ $(\partial v/\partial T)_p$ и, следовательно,

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_p = -S - p \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

Из уравнений (6.5) и (6.7) мы видим, что в обоих случаях температурная производная свободной энергии при $T \rightarrow 0$ стремится к нулю. Что касается температурной производной внутренней энергии, то ее равенство нулю установлено формулами (6.6) и (6.8). Таким образом, при $p = \text{const}$ или при $v = \text{const}$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{T \rightarrow 0} \rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{T \rightarrow 0} \rightarrow 0. \quad (6.10)$$

Связанная энергия TS по абсолютной величине обычно превышает внутреннюю энергию; поэтому при сделанном соглашении и выборе нулевого состояния свободная энергия является величиной отрицательной. Если при неизменном давлении (или при неизменном объеме) понижать температуру, то внутренняя энергия убывает, а свободная энергия возрастает; в графике, где на оси ординат отложены значения U и F и на оси абсцисс T , кривые внутренней энергии и свободной энергии при $T = 0$ сходятся в одной точке (U_0), причем, подходя к ней, они имеют по формуле (6.10) общую горизонтальную касательную (рис. 18).

6.3. Вычисление полного термодинамического потенциала (и свободной энергии) на основе закона Нернста

Закон Нернста вносит значительные упрощения вычисление свободной энергии F и полного термодинамического потенциала Z . Для конденсированных состояний величина pv , на которую отличается полный термодинамический потенциал от свободной энергии, весьма мала в сравнении с внутренней энергией. Поэтому формулы, которые мы сейчас выведем для полного термодинамического потенциала, в случае конденсированных состояний обычно применяют также для расчета свободной энергии.

Для какого-либо состояния 1 при давлении p и температуре T (см. рис. 15)

$$Z = U - TS + pv,$$

а для состояния 0 при том же давлении p и температуре абсолютного нуля

$$Z_0 = U_0 + pv_0,$$

так как по закону Нернста $S_0 = 0$. Следовательно,

$$Z - Z_0 = (U - U_0) + p(v - v_0) - TS.$$

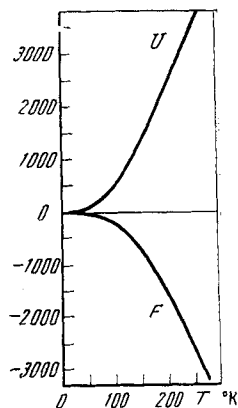


Рис. 18. Температурная зависимость внутренней энергии U и свободной энергии F для Fe (в дж)