

---

## ГЛАВА 3

# Обсуждение теоремы Нернста

Обратимся к вопросу о том, каков смысл приравнивания нулю const в (2.19). Формально это означает, что мы во всех случаях выбираем определенный нулевой уровень энтропии. Элементарная термодинамика определяет энтропию (если отвлечься на время от теоремы Нернста) лишь в виде

$$dS = \frac{dQ}{T},$$

т. е. лишь с точностью до аддитивной постоянной. Более того, так установленный нулевой уровень является весьма простым и общим. Действительно, если мы напишем более подробно:

$$S = k \log \sum_l e^{-\frac{\varepsilon_l}{kT}} + \frac{1}{T} \frac{\sum_l \varepsilon_l e^{-\frac{\varepsilon_l}{kT}}}{\sum_l e^{-\frac{\varepsilon_l}{kT}}},$$

Но мы можем проследить поведение  $S$  вблизи  $T = 0$ . Полагая для общности, что первые  $n$  уровней одинаковы ( $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \dots = \varepsilon_n$ ) и что следующие  $m$  уровней также одинаковы ( $\varepsilon_{n+1} = \varepsilon_{n+2} = \dots = \varepsilon_{n+m}$ ), мы, конечно, можем для отыскания предельного значения оборвать сумму на  $(n + m)$ -м члене и получить:

$$S = k \log \left( n e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}} + m e^{-\frac{\varepsilon_{n+1}}{kT}} \right) + \frac{1}{T} \frac{n \varepsilon_1 e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}} + m \varepsilon_{n+1} e^{-\frac{\varepsilon_{n+1}}{kT}}}{n e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}} + m e^{-\frac{\varepsilon_{n+1}}{kT}}}.$$

Учитывая, что второй экспоненциальный член становится вблизи предела очень малым по сравнению с первым, мы легко получим:

$$S = k \log n - \frac{\varepsilon_1}{T} + \frac{km}{n} e^{-\frac{(\varepsilon_{n+1} - \varepsilon_1)}{kT}} + \frac{\varepsilon_1}{T} + \frac{1}{T} \frac{m}{n} (\varepsilon_{n+1} - \varepsilon_1) e^{-\frac{(\varepsilon_{n+1} - \varepsilon_1)}{kT}}$$

и, следовательно,

$$\lim_{T=0} S = k \log n.$$

Это выражение практически равно нулю, если только  $n$  не слишком велико. Приведем пример: если бы система представляла собой один моль газа (скажем,  $L$  молекул) и  $n$  имело бы лишь тот же порядок, что и  $L$ , то  $k \log L$  равнялось бы практически нулю, так как порядок величин, с которым здесь следует считаться, равен  $kL$  ( $= R =$  газовой постоянной); по сравнению с ним  $k \log L$  исчезающе мало. Однако, если мы положим, что каждая молекула газа может иметь два различных «наинизших» состояния с совершенно одинаковой энергией, то получим  $n = 2^L$  и  $S(0) = kL \log 2 = R \log 2$ , т. е. получим уже вполне ощутимую величину. Современная теория газов считает этот случай невозможным.

Известно, что общепринятую и наиболее удобную формулировку знаменитой тепловой теоремы Нернста, называемой иногда третьим началом, получают, полагая для всех систем  $S = 0$  при  $T = 0$ . Не дали ли мы в установленном нами уравнении (2.19) и последующих рассуждениях этой главы квантово-статистического обоснования тепловой теоремы? На первый взгляд может показаться, что нет, так как приравнивание  $\text{const} = 0$  было вполне произвольным шагом.

Тем не менее, это так, ибо в действительности, вопреки нередко высказываемому обратному утверждению, численное значение этой постоянной не существенно и даже не имеет смысла. Существенно лишь то, что это — постоянная; другими словами, что та часть энтропии, которая не исчезает при  $T = 0$ , не зависит от «параметров». Это обстоятельство связывает тепловую теорему со статистикой (как мы сейчас объясним) в каждом частном случае, а тем самым и вообще, при условии, что мы всегда используем идею «изменяющихся параметров» в ее наиболее широком смысле.

Математическая часть доказательства достаточно проста: поскольку  $\text{const}$  не зависит от параметров, одна и та же система при охлаждении до нуля приближается к одному и тому же значению энтропии, каковы бы ни были значения параметров системы. Другими словами, разность энтропии двух термодинамических состояний одной и той же системы, отличающихся значениями параметров, стремится к нулю при  $T \rightarrow 0$ . Исчезновение же этой разности энтропии составляет единственное эмпирическое содержание теоремы Нернста. Однако во всех подлинно существенных применениях теоремы оба «термодинамические состояния» различаются столь сильно, что нужно некоторое мысленное усилие для того, чтобы представить себе, что эти состояния

могут быть охвачены понятием одной и той же системы с различными значениями параметров.

В качестве типичного примера можно было бы указать на систему, состоящую из  $L$  атомов железа<sup>1</sup> и  $L$  атомов серы. В одном из двух термодинамических состояний они образуют компактное тело, одну грамм-молекулу  $\text{FeS}$ ; в другом состоянии, когда один грамм-атом  $\text{Fe}$  и один грамм-атом  $\text{S}$  разделены перегородкой таким образом, что они ни при каких обстоятельствах не могут объединиться, наиболее низкие энергетические уровни химического соединения становятся недоступными.

Во всех подобных случаях нам приходится допускать возможность перехода из одного состояния в другое малыми обратимыми ступенями; при этом система никогда не покидает состояния термодинамического равновесия, к которому относятся все наши рассуждения. Все небольшие медленные этапы этого процесса могут тогда рассматриваться как небольшие медленные изменения определенных параметров, приводящие к изменениям значений величин  $\varepsilon_l$ . При этом  $\text{const}$  во всех этих процессах изменяться не будет, и наше утверждение будет применимо.

Например, в рассмотренном случае следовало бы постепенно нагревать грамм-молекулу  $\text{FeS}$  до ее испарения, затем продолжать нагревание до тех пор, пока не будет достигнута сколь угодно полная диссоциация, затем разделить газы с помощью полупроницаемой перегородки, сконденсировать их по отдельности путем понижения температуры (введя, разумеется, между ними непроницаемую перегородку) и охладить их до нуля. После неоднократного повторения таких рассуждений мы можем не воспроизводить их более в деталях, а просто считать их «мыслимыми», и наше утверждение будет применимо.

Тщательно продумав вышесказанное, мы убеждаемся в том, что наиболее простой способ подытожить это раз и навсегда получится, конечно, путем приравнивания постоянной нулю для всех случаев. Возможно, что это единственный путь избежать путаницы — иные возможности не усматриваются. Не следует, однако, рассматривать это «приравнивание нулю» как существенный момент, так как это, несомненно, способно лишь спутать и отвлечь внимание от действительного существа дела.

---

<sup>1</sup>Под  $L$  мы понимаем число Лошмидта, называемое часто числом Авогадро, т. е. число молекул в одном моле. Мы обозначаем его через  $L$ , так как буква  $N$  нами уже использована.