

---

## ГЛАВА VIII

# Постоянная в зависимости энтропии от температуры

### 30. Теорема Нернста

Как уже отмечалось, определение энтропии (68)

$$S(A) = \int_O^A \frac{dQ}{T},$$

где  $O$  — произвольно выбранное начальное состояние, не завершено, потому что произвольность в выборе начального состояния вводит в энтропию неопределенную аддитивную константу. Пока имеешь дело только с разностью энтропий, то эта незавершенность несущественна. Однако мы уже нашли, что бывают случаи [например, при рассмотрении равновесия в газах (гл. VI)], когда знание этой константы существенно.

В данной главе мы введем и обсудим принцип, который позволит нам найти аддитивную константу, возникшую при определении энтропии. Этот принцип, открытый Нернстом, часто называют *третьим законом термодинамики или теоремой Нернста*.

В форме, первоначально установленной Нернстом, теорема применялась только к конденсированным системам, но затем ее использование было распространено также и на газы. Можно сформулировать эту теорему следующим образом: *энтропия любой системы при абсолютном нуле всегда может быть принята равной нулю*.

Так как мы определяли только разности энтропий между некоторыми двумя состояниями системы, то приведенная выше формулировка теоремы Нернста физически должна быть интерпретирована так: все возможные состояния системы при температуре  $T = 0$  имеют одинаковую энтропию. Поэтому, очевидно, удобно выбрать состояние

системы при  $T = 0$  как стандартное состояние  $O$ , введенное в § 12. Это дает нам возможность положить энтропию стандартного состояния равной нулю.

Энтропию некоторого состояния  $A$  теперь определяем, включая дополнительную константу, интегралом

$$S(A) = \int_{T=0}^A \frac{dQ}{T}, \quad (192)$$

где интеграл берется вдоль обратимого процесса, начинающегося произвольным состоянием при  $T = 0$  (нижний предел) и заканчивающегося состоянием  $A$ .

В этой книге мы примем теорему Нернста как постулат. Однако прежде дадим краткое теоретическое обоснование этой теоремы, чтобы убедить читателя в ее правдоподобности.

Мы уже видели, что термодинамическое состояние системы не определяет точно состояние системы, потому что ему соответствует огромное число динамических состояний. Эти соображения приводят к соотношению Больцмана (75)

$$S = k \ln \pi,$$

где  $\pi$  называется вероятностью состояния. Строго говоря,  $\pi$  не является вероятностью состояния, а в действительности оно представляет собой число динамических состояний, которые соответствуют данному термодинамическому состоянию. На первый взгляд кажется, что это приводит к серьезным трудностям, так как данному термодинамическому состоянию соответствует бесконечное число динамических состояний. Этим трудностей удалось избежать в классической статистической механике следующим образом.

Динамические состояния системы образуют множество  $(\infty^{2f})$ , где  $f$  — число степеней свободы системы. Поэтому каждое состояние может быть представлено точкой в  $2f$ -мерном пространстве, которое называется *фазовым пространством системы*. Однако вместо точного изображения динамического состояния, которого можно достичь, обозначив точное положение в фазовом пространстве точки, изображающей состояние, вводится следующее приближенное представление.

Фазовое пространство разделяется на ряд очень малых ячеек, каждая из которых имеет одинаковый «сверх»-объем (гиперобъем)  $\tau$ . Тогда состояние характеризуется заданием ячейки, в которую попадает точка, описывающая это состояние. Таким образом, все состояния, которые определяются точками, лежащими в одной ячейке, не считаются различными. Это изображение состояния системы было бы абсолютно точным, если бы ячейки были выбраны бесконечно малыми.

Представление динамического состояния в виде ячеек вводит прерывность в понятие состояния системы, что позволяет вычислить  $\pi$  методом статистического анализа, а отсюда с помощью соотношения Больцмана дать статистическое определение энтропии. Следовало бы отметить, что  $\pi$ , а поэтому и величина энтропии, зависят от выбранных размеров ячеек. Действительно, если объем ячеек делается исчезающе малым, то как  $\pi$ , так и  $S$  обращаются в бесконечность.

Однако можно показать, что при изменении  $\tau$  в  $\pi$  появляется некоторый множитель. Но из соотношения Больцмана  $S = k \ln \pi$  следует, что неопределенный множитель в  $\pi$  приводит к неопределенной аддитивной константе в  $S$ . Таким образом, классическая статистическая механика не может привести к определению константы в энтропии.

Произвольность, связанная с  $\pi$ , а поэтому и с энтропией, в классической интерпретации может быть устранена при использовании принципов квантовой теории, потому что квантовая теория вполне естественно вводит прерывность в определение динамического состояния системы (дискретные квантовые состояния) без применения произвольного деления пространства на ячейки. Можно показать, что для статистических целей эта прерывность эквивалентна делению фазового пространства на ячейки, имеющие объем, равный  $h^f$ , где  $h$  — постоянная Планка<sup>1</sup> ( $h = 6,55 \times 10^{-27}$  эрг · сек), а  $f$  — число степеней свободы системы. Подчеркнем, не входя в подробности, что в последовательной квантовой статистической теории исчезает вся неопределенность в определении  $\pi$ , а поэтому и в определении энтропии.

Согласно соотношению Больцмана, величина  $\pi$ , которая соответствует  $S = 0$ , есть  $\pi = 1$ . Поэтому в статистической интерпретации

<sup>1</sup>Принятое сейчас значение постоянной Планка равно  $6,625 \times 10^{-27}$  эрг · сек (примечание редактора перевода)

теорема Нернста устанавливает, что *термодинамическому состоянию системы при абсолютном нуле соответствует только одно динамическое состояние, а именно: динамическое состояние с наименьшей энергией, совместимое с данной кристаллической структурой или с данным агрегатным состоянием системы.*

Теорема Нернста была бы ошибочной только в том случае, если бы имелось много динамических состояний с наименьшей энергией. Но даже и тогда число таких состояний должно быть необычайно велико<sup>2</sup>, чтобы отклонение от теоремы было заметно. Хотя теоретически нельзя доказать невозможность существования таких систем, кажется крайне неправдоподобным, что такие системы действительно существуют в природе. Поэтому мы можем предположить, что теорема Нернста всегда правильна.

Рассмотрим теперь некоторые следствия из теоремы Нернста.

### 31. Применение теоремы Нернста к твердым телам

Рассмотрим твердое тело, которое нагревается (например, при постоянном давлении) до тех пор, пока его температура не возрастет от абсолютного нуля до некоторой определенной величины  $T$ . Пусть  $C(T)$  — теплоемкость тела (при постоянном давлении) при температуре  $T$ . Тогда при изменении температуры на величину  $dT$  тело поглощает количество теплоты  $dQ = C(T) dT$ . Поэтому энтропия тела при температуре  $T$  может быть представлена (см. уравнение (192)) в следующем виде:

$$S = \int_0^T \frac{C(T)}{T} dT. \quad (193)$$

Из уравнения (193) можно получить первое следствие теоремы Нернста: видно, что если бы теплоемкость при абсолютном нуле  $C(0)$  отличалась от нуля, то интеграл (193) расходился бы на нижнем пределе. Поэтому должно быть

$$C(0) = 0. \quad (194)$$

---

<sup>2</sup>Порядка  $e^N$ , где  $N$  — число молекул системы.