

Тепловая теорема Нернста и ея отношение къ кинетической теоріи матерії¹⁾.

Работы Нернста²⁾, начатыя имъ въ 1906 году, показали, что задача термодинамики химическихъ равновѣсій можетъ быть разрѣшена, если наряду съ первымъ и вторымъ принципомъ теоріи тепла сдѣлать допущеніе, что термодинамическая функция вблизи абсолютного нуля должны имѣть совершенно опредѣленный характеръ и удовлетворять опредѣленнымъ соотношеніямъ. Это допущеніе, какъ показалъ Нернстъ, можетъ свести задачу отысканія свойствъ химической системы къ изслѣдованию тепловыхъ свойствъ компонентовъ и позволяетъ такимъ образомъ поставить нахожденіе условій химического равновѣсія въ зависимости отъ чисто термическихъ данныхъ. Теорія Нернста въ своей первоначальной формѣ касалась прежде всего тѣхъ веществъ, которыхъ находились въ видѣ такъ называемой конденсированной системы, и переходъ отъ этого частнаго случая къ общимъ условіямъ равновѣсія, какъ показалъ Нернстъ, можетъ быть выполненъ безъ какихъ либо особыхъ дополнительныхъ допущеній и гипотезъ. Огромный опытный материалъ, собранный Нернстомъ и его учениками за послѣдніе годы³⁾, показалъ плодотворность основныхъ представлений Нернста и вызвалъ рядъ работъ въ той же области. Настоящая статья, являющаяся дополненіемъ къ обзору, написанному мной въ 1908 году⁴⁾, касается главнымъ образомъ обоснованія самого принципа и имѣть только отчасти дѣло съ приложеніями принципа.

¹⁾ Докладъ, читанный на второмъ Менделѣевскомъ съездѣ по химії и физикѣ.

²⁾ W. Nernst. Götting. Nachr. Heft 1 p. 1. 1906. W. Nernst. Sitzungsber. d. Berlin. Akademie p. 1. 1906.

³⁾ Для изслѣдованія вопросовъ, связанныхъ съ третьимъ принципомъ теоріи тепла, Нернстомъ была устроена особая термодинамическая лабораторія, которая и дала за послѣдніе годы рядъ замѣчательныхъ работъ по свойствамъ веществъ при низкихъ температурахъ. Для изслѣдованій этого рода Нернству потребовалось совершенно измѣнить обычные методы калориметрии, и методы, созданные въ настоящее время Нернстомъ, могутъ соперничать по точности со старыми калориметрии. Подробности см. W. Nernst. Ann. der Physik **36** p. 395. 1911, а также F. Koref. Ann. der Phys. **36** p. 49. 1911.

⁴⁾ П. Лазаревъ. Вопр. Физ. **2** p. 79. 1908.

Основаніе принципа Нернста, какъ показалъ Планкъ, составляеть допущеніе, что при абсолютномъ нулѣ температуры энтропія каждого химически однороднаго твердаго или жидкаго тѣла имѣетъ величину, равную нулю¹⁾.

Если мы назовемъ черезъ S энтропію тѣла, черезъ C_p удѣльную теплоту при постоянномъ давленіи, черезъ T абсолютную температуру, то второй принципъ позволяетъ намъ написать, что

$$S = \int_{\cdot}^T \frac{C_p \cdot dT}{T};$$

такъ какъ по теоремѣ Нернста при $T=0$, $S=0$, то

$$\int_0^T \frac{C_p}{T} \cdot dT = 0$$

и слѣдовательно

$$S = \int_0^T \frac{C_p}{T} \cdot dT \quad \dots \dots \dots \quad (I)$$

Такъ какъ энтропія не можетъ оставаться безконечной при конечныхъ значеніяхъ T , то отсюда легко, пользуясь уравненіемъ (I), вывести свойства C_p при $T=0$.

Если C_p не равно 0, $\frac{C_p}{T}$ возрастаетъ съ уменьшеніемъ T , и стремится къ безконечности по мѣрѣ того, какъ T стремится къ 0, поэтому, чтобы S сохраняло для конечныхъ значеній конечную величину, нужно, чтобы C_p обращалось въ нуль вмѣстѣ съ T : такимъ образомъ мы приходимъ къ удивительному результату, который на первый взглядъ представляется совершенно невѣроятнымъ, именно, что удѣльная теплота тѣла при абсолютномъ нулѣ должна быть равна нулю.

Гипотеза Нернста приводить также къ другому весьма интересному заключенію, непосредственно вытекающему изъ основного предположенія (I), именно: такъ какъ $-\frac{\partial S}{\partial p} = \frac{\partial v}{\partial T}$, гдѣ p давленіе, а V объемъ, т. е. $-\frac{\partial S}{\partial p}$ равно коэффиціенту расширения тѣла отъ теплоты, и такъ какъ $-\frac{\partial S}{\partial p}$ обращается въ нуль при

¹⁾ Теорема Нернста въ вышеизложенной формѣ находится въ курсѣ термодинамики Планка (M. Planck. Thermodynamik p. 268. Leipzig. 1911), гдѣ та же самая теорема изложена совершенно безъ допущенія о возможности разложенія функции въ ряды вблизи абсолютнаго нуля.

$T=0$ ¹⁾, то коэффициентъ расширенія тѣла при $T=0$ долженъ обращаться въ нуль.

Такимъ образомъ при безконечно маломъ повышеніи температуры измѣненіе объема тѣла равно нулю, и, слѣдовательно, самое явленіе нагрѣванія на dT при $T=0$ мы можемъ рассматривать, какъ нагрѣваніе при постоянномъ объемѣ.

Такъ какъ удѣльная теплота равна вообще

$$c = \frac{q}{dT},$$

гдѣ c удѣльная теплота, q безконечно малое количество тепла, вошедшее въ систему при нагрѣваніи на dT , и U энержія тѣла, то при $T=0$ имѣемъ вообще

$$\frac{\partial U}{\partial T} = 0 \dots \dots \dots \dots \dots \quad (\text{II})$$

то есть, мы имѣемъ одно изъ допущеній, которыя были приняты, какъ гипотеза, Нернстомъ въ 1906 году при установлениі его принципа.

Такъ какъ при всякихъ температурахъ, кроме того, вообще

$$S = -\frac{\partial A}{\partial T} \quad ^2) \dots \dots \dots \dots \dots \quad (\text{III})$$

то при $T=0$, когда $S=0$, и $\frac{\partial A}{\partial T}$ должно обращаться въ нуль.

По второму принципу термодинамики мы имѣемъ, какъ это показалъ Гельмгольцъ ³⁾, что

$$A - U = T \frac{\partial A}{\partial T}$$

и поэтому ясно, что

$$A = U \text{ при } T=0 \dots \dots \dots \dots \dots \quad (\text{IV})$$

и, слѣдовательно, непосредственнымъ слѣдствіемъ допущенія $S=0$ является, такимъ образомъ, система уравненій

$$\text{при } T=0 \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial A}{\partial T} = \frac{\partial u}{\partial T} = 0 \\ A = U \end{array} \right. \dots \dots \dots \dots \dots \quad (\text{V})$$

¹⁾ M. Planck. Thermodynamik. p. 271. Leipzig. 1911.

²⁾ H. v. Helmholtz. Gesam. Abhandlungen. 2 p. 968. 1883.

³⁾ H. v. Helmholtz loc. cit. p. 969.