

Тепловая теорема Нернста и ея отношеніе къ кинетической теоріи матеріи ¹⁾.

Работы Нернста ²⁾, 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 термодинамическія функціи вблизи абсолютнаго нуля должны имѣть совершенно опредѣленный характеръ и удовлетворять опредѣленнымъ соотношеніямъ. Это допущеніе, какъ показалъ Нернстъ, можетъ свести задачу отысканія свойствъ химической системы къ изслѣдованію тепловыхъ свойствъ компонентовъ и позволяетъ такимъ образомъ поставить нахожденіе условій химическаго равновѣсія въ зависимость отъ чисто термическихъ данныхъ. Теорія Нернста въ своей первоначальной формѣ касалась прежде всего тѣхъ веществъ, которыя 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 матеріалъ, собранный Нернстомъ и его учениками за послѣдніе годы ³⁾, показалъ плодотворность основныхъ представленій Нернста и вызвалъ рядъ работъ въ той же области. Настоящая статья, являющаяся дополненіемъ къ обзору, написанному мной въ 1908 году ⁴⁾, касается главнымъ образомъ обоснованія самого принципа и имѣетъ только отчасти дѣло съ приложеніями принципа.

¹⁾ Докладъ, читанный на второмъ Менделѣевскомъ съѣздѣ по химіи 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 Нернсту потребовалось совершенно измѣнить обычные методы калориметріи, и методы, созданные въ настоящее время Нернстомъ, могутъ соперничать по точности со старыми калориметріи. 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, составляетъ допущеніе, что при абсолютномъ нулѣ температуры энтропія каждаго химически однороднаго твердаго или жидкаго тѣла имѣетъ величину, равную нулю ¹⁾.

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

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

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

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

и слѣдовательно

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

Такъ какъ энтропія не можетъ оставаться безконечною 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 тѣлъ при абсолютномъ нулѣ должна быть равна нулю.

Гипотеза Нернста приводитъ 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 коэффициенту расширенія 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 тепловая теорема изложена совершенно безъ допущенія о возможности разложенія функции въ ряды вблизи абсолютнаго нуля.

