

OVER HET WARMTETHEOREMA VAN NERNST

DOOR

H. A. LORENTZ.

De thermodynamische stelling die eenige jaren geleden door Nernst werd opgesteld, komt hierop neer dat de entropieën van twee „gecondenseerde”, b.v. vaste fasen, die slechts één component bevatten en in elkaar kunnen overgaan, bij voortdurende daling der temperatuur tot de gelijkheid naderen, zoodat zij bij het absolute nulpunt aan elkaar gelijk gesteld kunnen worden. Ofschoon het nu van het eerste belang is, de uitkomsten waartoe deze stelling leidt, met de waarnemingen te vergelijken, rijst daarnaast de vraag of men niet, uitgaande van meer of min aannemelijke praemissen, het theorema theoretisch kan afleiden.

Nernst heeft dit gedaan ¹⁾ door als beginsel voorop te stellen, dat het onmogelijk is, bij proeven waarbij slechts eindige veranderingen voorkomen, het nulpunt der temperatuur te bereiken. Het doel der volgende beschouwingen is, de bij deze afleiding gebezigde redeneering iets nader te preciseeren.

Wij beschouwen vooreerst eene enkele phase en stellen voor de massa-eenheid daarvan het volume door v , de energie door ε en de entropie door η voor. Kiest men nu de temperatuur T en den druk p als onafhankelijk veranderlijken, dan kan men de bij eene oneindig kleine, door dT en dp bepaalde toestandsverandering toe te voeren hoeveelheid warmte voorstellen door

$$dQ = \left(\frac{d\varepsilon}{dT} + p \frac{dv}{dT} \right) dT + \left(\frac{d\varepsilon}{dp} + p \frac{dv}{dp} \right) dp:$$

De coefficient van dT in deze uitdrukking is klaarblijkelijk de soortelijke warmte c_p bij constanten druk. Wat den coefficient van dp betreft, men vindt daarvoor uit de voorwaarde dat

$$d\eta = \frac{1}{T} \left(\frac{d\varepsilon}{dT} + p \frac{dv}{dT} \right) dT + \frac{1}{T} \left(\frac{d\varepsilon}{dp} + p \frac{dv}{dp} \right) dp$$

een volledige differentiaal moet zijn,

$$\frac{d\varepsilon}{dp} + p \frac{dv}{dp} = - T \frac{dv}{dT}.$$

¹⁾ W. Nernst, Thermodynamik und spezifische Wärme, Sitzungsber. Berlin, 1912, p. 134.

Derhalve

$$dQ = c_p dT - T \frac{dv}{dT} dp, \quad (1)$$

$$d\eta = \frac{c_p}{T} dT - \frac{dv}{dT} dp,$$

waaruit volgt

$$\frac{d\eta}{dT} = \frac{c_p}{T}, \quad (2)$$

$$\frac{d\eta}{dp} = - \frac{dv}{dT} \quad (3)$$

Verbindt men (1) met

$$dv = \frac{dv}{dT} dT + \frac{dv}{dp} dp,$$

dan komt er

$$dQ = c_v dT - T \frac{\frac{dv}{dT}}{\frac{dv}{dp}} dv, \quad (4)$$

waarin

$$c_v = c_p + T \frac{\left(\frac{dv}{dT}\right)^2}{\frac{dv}{dp}} \quad (5)$$

de soortelijke warmte bij constant volume is.

Wij bespreken nu vooreerst de voorwaarde, waaraan voldaan moet zijn, opdat het, overeenkomstig het door Nernst vooropgestelde beginsel, onmogelijk zij, het absolute nulpunt te bereiken met eene eindige adiabatische volumeverandering eener enkele phase.

Uit (1) en (4) volgt voor zulk eene verandering

$$dp = \frac{c_p}{T \frac{dv}{dT}} dT \quad (6)$$

en

$$dv = \frac{c_v \frac{dv}{dp}}{T \frac{dv}{dT}} dT, \quad (7)$$

waarin de coëfficiënten bepaalde functien van T en p zijn.

Volgens de theoretische beschouwingen van Einstein en anderen over de soortelijke warmten bij lage temperaturen, welke be-

schouwingen op treffende wijze door de waarneming zijn bevestigd, nadert niet alleen bij het dalen der temperatuur de soortelijke warmte c_v tot 0, maar gaat zelfs het afnemen zoo snel dat voor $T = 0$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{c_v}{T} = 0$$

is.

Wij zullen nu aantoonen dat men met het beginsel van Nernst in strijd zou komen, zoo tot aan $T = 0$ toe het differentiaalquotient $\frac{dv}{dT}$ eene eindige, van 0 verschillende waarde had. Bij het bewijs

onderstellen wij gemakshalve dat $\frac{dv}{dT}$ positief is. Wat $\frac{dv}{dp}$ betreft, dit differentiaalquotient zal eene negatieve waarde hebben als wij ons tot stabiele toestanden bepalen. Wij nemen aan dat die waarde ook bij $T = 0$ eindig en van 0 verschillend blijft.

Laat p_1 en p_2 twee willekeurig gekozen waarden van den druk zijn, Θ eene willekeurig gekozen temperatuur, en bepalen wij ons tot het gebied A in het T,p-vlak, waar

$$0 < T < \Theta$$

en tevens

$$p_1 < p < p_2$$

is. Er zal blijkens het zoo even gezegde een positief getal α kunnen worden aangewezen, zóó dat in dit gebied

$$\frac{c_v}{T} < \alpha$$

is. Verder kunnen wij, naar de gemaakte onderstellingen, voor $-\frac{dv}{dp}$ en $\frac{dv}{dT}$ zoowel eene onderste als eene bovenste grens aangeven. Wij stellen dus

$$\beta < -\frac{dv}{dp} < \beta'$$

en

$$\gamma < \frac{dv}{dT} < \gamma',$$

waarbij ook β , β' , γ , γ' positief zijn.

Uit (5) volgt nu

$$\frac{c_p}{T} < \alpha + \frac{\gamma'^2}{\beta}$$

en uit (6) en (7), als dT positief is,

$$dp < -\frac{\alpha + \frac{\gamma'^2}{\beta}}{\gamma} dt,$$

$$-dv < \frac{\alpha \beta'}{\gamma} dt.$$

Wij kunnen hieruit besluiten dat ook voor eindige veranderingen die geheel binnen het gebied A vallen, als wij ze in zoodanige richting nemen dat ΔT positief, en dus Δp eveneens positief, maar Δv negatief is, de ongelijkheden

$$\Delta p < -\frac{\alpha + \frac{\gamma'^2}{\beta}}{\gamma} \Delta T,$$

en

$$-\Delta v < \frac{\alpha \beta'}{\gamma} \Delta T$$

gelden.

Hieruit zou de mogelijkheid volgen om, uitgaande van $T = 0$ en van een willekeurigen druk, die in het interval p_1, p_2 op eindigen afstand ¹⁾ van de grenzen p_1 en p_2 ligt, eene eindige temperatuurverhooging ΔT door eindige veranderingen van druk en volume te doen ontstaan.

Kon men dat doen, dan zou men ook door de omgekeerde adiabatiscche verandering, dus uitgaande van den zooeven bereikten eindtoestand, met behulp van eindige veranderingen van druk en volume, tot het absolute nulpunt kunnen komen.

Om aan deze gevolgtrekking te ontsnappen, moet men het bestaan van eene boven 0 liggende, onderste grens γ van $\frac{dv}{dT}$ opgeven. Men moet dus aannemen dat $\frac{dv}{dT}$ — en daarmede de uitzettingscoëfficiënt — bij voortdurend dalen der temperatuur tot de limiet 0 nadert.

Daar dit, blijkens het bovengezegde voor elke waarde van den druk moet gelden, volgt uit (3) dat bij het absolute nulpunt de entropie onafhankelijk van den druk moet zijn.

Wij kunnen hier nog aan toevoegen dat niet alleen voor $T = 0$

$$\lim \frac{dv}{dT} = 0$$

¹⁾ Deze bijvoeging is noodig omdat men, op oneindig kleinen afstand van p_1 of p_2 beginnende, met de adiabatiscche toestandsverandering buiten het gebied A zou kunnen komen voor eene eindige temperatuurverandering bereikt was.

moet zijn, maar dat het afnemen van $\frac{dv}{dT}$ snel genoeg moet plaats hebben. Stelt men n.l. den eisch dat men het absolute nulpunt niet door eene eindige adiabatische volumeverandering moet kunnen bereiken, dan moet voor $T = 0$ de coëfficiënt van dT in (7) tot in het oneindige en wel met voldoende snelheid ¹⁾ toenemen.

Daar wij nu hebben aangenomen dat $\frac{dv}{dp}$ eindig blijft, moet

$$T \frac{dv}{dT}$$

zulk eene snelle toeneming vertoonen. M. a. w., de snelheid waarmee $\frac{dv}{dT}$ afneemt, moet die waarmee $\frac{c_v}{T}$ het doet, in voldoende mate overtreffen.

Nu wij dit weten, kunnen wij uit (5) afleiden dat $\frac{c_p}{T}$ even goed als $\frac{c_v}{T}$ tot 0 zal naderen.

Wij gaan nu over tot het geval dat twee vaste fasen, die wij door de indices 1 en 2 zullen onderscheiden, met elkaar in evenwicht zijn.

Zijn ζ_1 en ζ_2 de thermodynamische potentialen van de massa-eenheid, dan is, zooals men weet, de evenwichtsvoorwaarde

$$\zeta_1 = \zeta_2,$$

waaruit voor eene oneindig kleine verschuiving van het evenwicht volgt

$$\left(\frac{d\zeta_1}{dp} - \frac{d\zeta_2}{dp} \right) dp + \left(\frac{d\zeta_1}{dT} - \frac{d\zeta_2}{dT} \right) dT = 0,$$

of, wegens de betrekkingen

$$\frac{d\zeta}{dp} = v, \quad \frac{d\zeta}{dT} = -\eta,$$

$$dp = \frac{\eta_1 - \eta_2}{v_1 - v_2} dT \quad \dots \quad (8)$$

Stel nu dat wij een complex der beide fasen, uit m_1 massa-eenheden van de eerste, en m_2 massa-eenheden van de tweede

¹⁾ Het is b.v. niet voldoende dat die coëfficiënt toeneemt als $\frac{1}{T^k}$, waarbij k een positief getal kleiner dan 1 is, want dan zou de integraal van (7), zelfs als de eene grens $T = 0$ is, eindig blijven.

bestaande, aan eene adiabatiscbe volumeverandering onderwerpen. Daarbij blijft de totale entropie

$m_1 \eta_1 + m_2 \eta_2$

onveranderd, zoodat men heeft

$$\eta_1 dm_1 + \eta_2 dm_2 + \left(m_1 \frac{d\eta_1}{dT} + m_2 \frac{d\eta_2}{dT} \right) dT + \left(m_1 \frac{d\eta_1}{dp} + m_2 \frac{d\eta_2}{dp} \right) dp = 0$$

Hieruit volgt, als men de vergelijkingen (2), (3) en (8) in aanmerking neemt, en bedenkt dat $dm_2 = -dm_1$ is,

$$dm_1 = \left\{ -\frac{m_1 c_{p1} + m_2 c_{p2}}{T(\eta_1 - \eta_2)} + \frac{m_1 \frac{dv_1}{dT} + m_2 \frac{dv_2}{dT}}{v_1 - v_2} \right\} dT. \quad (9)$$

welke vergelijking, als men $m_2 = m - m_1$ stelt, waarbij m de gezamenlijke massa der twee fasen voorstelt, den vorm

$$dm_1 = (Am + Bm_1) dT \quad (10)$$

aanneemt.

Daar voor elke waarde van T de grootheden v_1 , η_1 , c_{p1} , $\frac{dv_1}{dT}$ enz. in (9) op den bij die temperatuur bestaanden evenwichts-druk betrekking hebben, van welken wij aannemen dat hij voor $T = 0$ tot eene eindige limiet p_0 nadert, zijn de coëfficiënten A en B in (10) functiën van T alleen.

Het is nu gemakkelijk in te zien dat men met het door Nernst vooropgestelde beginsel in strijd komt als de coëfficiënten A en B tot $T = 0$ toe eindige waarden hebben. Stelt men zich n.l. voor dat men met $T = 0$ en een hoeveelheid m_{10} van de eerste component begint, dan vindt men door integratie der differentiaal-vergelijking (10) voor de hoeveelheid der eerste component, die aanwezig is als men door de adiabatiscbe verandering een temperatuur T heeft bereikt,

$$m_1 = \left\{ m_{10} + m \int_0^T A e^{-\int_0^T B dT} dT \right\} e^{\int_0^T B dT}$$

Zijn A en B steeds eindig, dan geeft dit voor elke waarde van T eene eindige waarde en door T niet te hoog te kiezen, kan men het zoo inrichten dat die waarde noch beneden 0, noch boven m komt. De zoo gekozen temperatuur T zou men dus door de omzetting van eene eindige hoeveelheid van de eene phase in de andere, van $T = 0$ af kunnen bereiken. Door de omgekeerde verandering zou men, van een eindige waarde van T uitgaande, tot het absolute nulpunt kunnen komen.

Onderstellen wij nu dat ook bij het absolute nulpunt de volumina v_1 en v_2 van elkaar verschillen, dan volgt uit (9), daar $\frac{c_{p1}}{T}$ en $\frac{c_{p2}}{T}$ tot 0 naderen, dat de coëfficiënten A en B alleen dan oneindig groot kunnen worden als voor $T = 0$

$$\eta_1 = \eta_2 \dots \dots \dots (11)$$

wordt. Daarmede is het warmtetheorema van Nernst bewezen.

Er valt alleen nog op te merken dat het verschil $\eta_1 - \eta_2$ niet alleen tot 0 moet naderen, maar zelfs, en wel in voldoende mate, sneller moet afnemen dan $\frac{c_{p1}}{T}$ en $\frac{c_{p2}}{T}$, en eindelijk dat, hoewel in het voorafgaande de gelijkheid (11) alleen voor den evenwichts-druk p_0 bewezen is, zij steeds moet gelden, onverschillig onder welken druk men de phasen neemt.

Immers, wij hebben boven aangetoond dat voor elke phase op zich zelf bij $T = 0$ de entropie onafhankelijk van den druk moet zijn.