ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ VIII

Ο ΤΡΙΤΟΣ ΝΟΜΟΣ

§ 8.1. Θεώρημα Nernst

Ὡρισμέναι κανονικότητες ἀφορῶσαι εἰς τὴν μεταβολὴν τῆς ἐντροπίας α) ἀερίων εἰς μεγάλην ἀραίωσιν, β) μίξεως πολὺ ὁμοίων οὐσιῶν, π.χ. ἰσοτόπων, καὶ γ) συστημάτων θερμοκρασίας τεινούσης πρὸς τὸ ἀπόλυτον μηδέν, δὲν δύνανται νὰ ἑρμηνευθοῦν διὰ τοῦ μηδενικοῦ, τοῦ πρώτου καὶ τοῦ δευτέρου νόμου, ἀποτελοῦν δὲ περισσότερον ἀντικείμενον τῆς στατιστικῆς θερμοδυναμικῆς. Ἀπὸ καθαρῶς ὅμως φαινομενολογικῆς πλευρᾶς συνιστοῦν τὸ περιεχόμενον τοῦ τρίτου νόμου τῆς θερμοδυναμικῆς. Ὑπὸ στενωτέραν ἔννοιαν τὸ ἀντικείμενον τοῦ τρίτου νόμου τῆς θερμοδυναμικῆς ταυτίζεται μὲ τὸ θεώρημα τοῦ Nernst τὸ ἀφορῶν ἀποκλειστικῶς εἰς τὴν συμπεριφορὰν τῶν θερμοδυναμικῶν ἰδιοτήτων συστημάτων, τῶν ὁποίων ἡ θερμοκρασία τείνει πρὸς τὸ ἀπόλυτον μηδὲν τῆς θερμοδυναμικῆς κλίμακος. Ὁ τρίτος νόμος διαφέρει τῶν προηγουμένων, κατὰ τὸ ὅτι δὲν εἰσάγει νέαν βασικὴν θερμοδυναμικὴν συνάρτησιν, ἀλλὰ παρέχει τὴν δυνατότητα τῆς διὰ θερμιδομετρικῶν μεθόδων μετρήσεως τῆς ἀπολύτου τιμῆς τῆς ἐντροπίας καθαρῶν χημικῶν οὐσιῶν, εὑρισκομένων εἰς ἐσωτερικὴν εὐσταθῆ ἰσορροπίαν (ἡ ἔννοια τῆς ἐσωτερικῆς εὐσταθείας θὰ ἑρμηνευθῇ κατωτέρω) διὰ $T \rightarrow 0$.

Ὡς ἀπόλυτος τιμὴ ἐντροπίας θεωρεῖται, ἐν προκειμένῳ, ἡ τιμὴ τῆς ἐντροπίας ὡς πρὸς κατάστασιν ἀναφορᾶς τὴν κατάστασιν τοῦ ἀπολύτου μηδενός. Ἡ τιμὴ τῆς ἐντροπίας εἰς τὴν τελευταίαν αὐτὴν κατάστασιν εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς χημικῆς καταστάσεως καὶ τῶν παραμορφωτικῶν συντεταγμένων τοῦ συστήματος, ἐξαρτᾶται δὲ μόνον ἀπὸ ἐνδοπυρηνικοὺς βαθμοὺς ἐλευθερίας καὶ ἀπὸ τὴν ἐντροπίαν μίξεως ἰσοτόπων, εἰς περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν ἡ οὐσία εἶναι μῖγμα ἰσοτόπων. Ἡ συμβολὴ ὅμως τῶν πυρηνικῶν βαθμῶν ἐλευθερίας, ὑπὸ γηίνας συνθήκας, εἶναι σταθερά, ἀνεξάρτητος τῆς θερμοκρασίας, τῆς συνθέσεως, τῶν παραμορφωτικῶν συντεταγμένων καὶ τῶν χημικῶν μεταβολῶν. Ἐπίσης ἡ συμβολὴ ἡ ὀφειλομένη εἰς μῖξιν ἰσοτόπων παραμένει σταθερά, ἐφ᾽ ὅσον ἡ ἰσοτοπικὴ σύνθεσις παραμένει ὁμοίως σταθερά.

Ὑπὸ τὰς προϋποθέσεις αὐτὰς ἡ τιμὴ τῆς ἐντροπίας εἰς τὴν κατάστασιν τοῦ ἀπολύτου μηδενὸς δύναται νὰ ληφθῇ ἴση πρὸς μηδὲν καὶ οὕτω δικαιολογεῖται τὸ νὰ χαρακτηρίζεται ὡς ἀπόλυτος ἡ εἴς τινα κατάστασιν συστήματος διὰ τοῦ τρίτου νόμου ὑπολογιζομένη τιμὴ τῆς ἐντροπίας.

Τὸ ἔτος 1906 ὁ W. Nernst στηριζόμενος εἰς πειραματικὰ δεδομένα κατέληξεν εἰς τὸ συμπέρασμα ὅτι ἡ κατὰ μίαν ἰσόθερμον χημικὴν ἀντίδρασιν μεταξὺ καθαρῶν κρυσταλλικῶν φάσεων μεταβολὴ τῆς ἐντροπίας ΔS_T τείνει πρὸς τὸ μηδὲν διὰ T τεῖνον πρὸς τὸ ἀπόλυτον μηδέν. Ἰσχύει δηλαδὴ ἡ ἐξίσωσις:

$$\lim_{T \to 0} \Delta S_T = \Delta S_0 = 0 \tag{8.1.1}$$

Ἡ τελευταία αὕτη ἐξίσωσις εἶναι γνωστὴ ὡς *θεώρημα τοῦ Nernst.*

Ἀργότερον ὁ Planck ἐδέχθη ὅτι αἱ ἐντροπίαι τῶν καθαρῶν κρυσταλλικῶν οὐσιῶν τείνουν πρὸς μίαν κοινὴν σταθερὰν τιμὴν διὰ $T \to 0$, ἡ δὲ σταθερὰ αὕτη τιμὴ δύναται νὰ ληφθῇ ἴση πρὸς μηδέν. Ἐδείχθη ὅμως μεταγενεστέρως ὅτι ἡ παραδοχὴ τοῦ Planck καὶ ἑπομένως καὶ ἡ ἀνάλογος τοῦ Nernst εἶναι περιοριστικαὶ καὶ ἀνεπαρκεῖς. Οὕτως ἐδείχθη ὅτι ἡ ἐντροπία πολλῶν κρυσταλλικῶν καθαρῶν οὐσιῶν εἶναι διάφορος τοῦ μηδενός, ἐνῷ ἀντιθέτως ἡ ἐντροπία τοῦ ὑγροῦ ἡλίου (τῆς μόνης οὐσίας, ἡ ὁποία παραμένει ἐν ὑγρᾷ καταστάσει μέχρι $T = 0$), ὡς καὶ διαφόρων κραμάτων, ἔχουν τιμὴν μηδενικὴν εἰς τὸ ἀπόλυτον μηδέν.

Ὁ Simon (1937) στηριζόμενος εἰς τὸ γεγονὸς ὅτι ἅπασαι αἱ ἐξαιρέσεις, ὡς πρὸς τὴν ἀρχικὴν παραδοχὴν τοῦ Nernst, ἀφοροῦν εἰς οὐσίας αἱ ὁποῖαι δὲν εὑρίσκονται εἰς εὐσταθῆ ἐσωτερικὴν ἰσορροπίαν εἰς θερμοκρασίας τεινούσας εἰς τὸ ἀπόλυτον μηδέν, προέβη εἰς ἀναδιατύπωσιν τοῦ θεωρήματος τοῦ Nernst, εἰς τρόπον ὥστε τοῦτο νὰ ἔχῃ τὴν ἰσχὺν ἑνὸς φαινομενολογικοῦ νόμου.

Κύριον χαρακτηριστικὸν τῆς κατὰ Simon διατυπώσεως εἶναι ἡ ὕπαρξις ἢ μὴ ἐσωτερικῆς εὐσταθείας εἰς τὸ σύστημα κατὰ τὴν ψῦξιν του εἰς θερμοκρασίας τεινούσας πρὸς τὸ μηδέν. Πρέπει ἑπομένως νὰ ἑρμηνευθῇ ὁ ὅρος «ἐσωτερικὴ εὐστάθεια». Θεωρήσωμεν σύστημα ὁμοιογενὲς ἐξ ἑνὸς συστατικοῦ δεδομένης θερμοκρασίας καὶ πιέσεως (γενικώτερον συντελεστῶν ἔργου X_i). Ὑπὸ τὰς συνθήκας αὐτάς, ἡ κατάστασις τοῦ συστήματος εἶναι πλήρως καθωρισμένη καὶ ἑπομένως δὲν ὑπάρχει δυνατότης μεταβολῆς αὐτῆς, π.χ. μεταβολῆς τοῦ ὄγκου. Ἐν τούτοις εἰς ὡρισμένας περιπτώσεις εἶναι δυνατή, κατ᾽ ἀρχήν, ἡ μεταβολὴ τῆς καταστάσεως τοῦ συστήματος. Τοῦτο προφανῶς ὀφείλεται εἰς τὸ γεγονός, ὅτι αἱ ὡς ἄνω ἀναφερθεῖσαι μεταβληταὶ δὲν ἦσαν ἐπαρκεῖς διὰ τὸν πλήρη χαρακτηρισμὸν τῆς καταστάσεως τοῦ συστήματος. Μία τουλάχιστον ἐπὶ πλέον μεταβλητὴ ἦτο ἀπαραίτητος. Αἱ μεταβληταὶ αὗται, ὀνομάζονται *ἐσωτερικαὶ μεταβληταί*. Αἱ ἐσωτερικαὶ μεταβληταὶ ἀναφέρονται εἰς τὸν βαθμὸν ἀταξίας εἰς τὴν μοριακὴν διάταξιν τῆς φάσεως. Διὰ φάσιν εὑρισκομένην εἰς κατάστασιν ἐσωτερικῆς εὐσταθείας δὲν ἀποτελοῦν ἀνεξαρτήτους μεταβλητάς, αἱ δὲ τιμαί των καθορίζονται ἐκ τῶν συνήθων θερμοδυναμικῶν μεταβλητῶν. Εἶναι ὅμως δυνατὸν κατὰ τὴν ψῦξιν τοῦ σώματος, λόγῳ ἐσωτερικῶν φραγμάτων δυναμικοῦ ἢ κανόνων ἐπιλογῆς, αἱ τιμαί των νὰ μὴ δύνανται νὰ προσαρμοσθοῦν εἰς τὰς ἀντιστοιχούσας εἰς τὴν χαμηλοτέραν θερμοκρασίαν. Οὕτως εἶναι δυνατὸν ἡ φάσις, ἀπὸ ἀπόψεως τιμῶν ἐσωτερικῶν μεταβλητῶν, νὰ ἐμφανίζεται ὑπὸ μίαν «παγωμένην» ἰσορροπίαν καὶ ἑπομένως νὰ χαρακτηρίζεται ἀπὸ *ἐσωτερικὴν μεταστάθειαν*. Παραδείγματα φάσεων εὑρισκομένων εἰς ἐσωτερικὴν μεταστάθειαν ἀποτελοῦν ἡ ὕαλος, κρύσταλλοι CO, NO, N_2O καὶ πάγου εἰς πολὺ χαμηλὰς θερμοκρασίας.

Πρέπει νὰ τονισθῇ ὅτι ὁ χαρακτηρισμὸς τῆς ἐσωτερικῆς ἀσταθείας ἢ μετασταθείας εἶναι διάφορος ἀπὸ τὴν γενομένην διάκρισιν τῆς ἰσορροπίας εἰς εὐσταθῆ καὶ μετασταθῆ. Εἰς τὴν τελευταίαν περίπτωσιν τόσον ἡ εὐσταθὴς ὅσον καὶ ἡ μετασταθὴς ἰσορροπία εἶναι καταστάσεις ἐσωτερικῆς εὐσταθείας. Οὕτως εἰς 25°C καὶ πίεσιν 1 ἀτμοσφαίρας ὁ ἄνθραξ δύναται νὰ ὑπάρχῃ ὡς γραφίτης ἢ ἀδάμας. Ὁ ἀδάμας ὅμως εἶναι μετασταθὴς ὑπὸ τὰς προαναφερθείσας συνθήκας, σχετικῶς πρὸς τὸν γραφίτην. Ἀμφότεραι αἱ ἀλλοτροπικαὶ μορφαὶ εἶναι ἐν τούτοις ἐσωτερικῶς εὐσταθεῖς μέχρι τῶν κατωτάτων πραγματοποιηθεισῶν πειραματικῶς θερμοκρασιῶν.

Μετὰ τὴν γενομένην διευκρίνισιν τῶν ὅρων ἐσωτερικὴ εὐστάθεια καὶ ἐσωτερικὴ μεταστάθεια δυνάμεθα νὰ διατυπώσωμεν (κατὰ Simon) τὸ θεώρημα τοῦ Nernst, κατὰ τρόπον μὴ ἐπιδεχόμενον ἐξαιρέσεις, ὡς ἀκολούθως:

Ἐὰν ὡς ΔS σημειοῦται ἡ αὔξησις τῆς ἐντροπίας καθ' οἱανδήποτε ἰσόθερμον διεργασίαν παρισταμένην συμβολικῶς ὡς:

$$\alpha \rightarrow \beta \qquad (8.1.2)$$

τότε, εἰς περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν αἱ καταστάσεις α καὶ β εἶναι ἀμφότεραι ἐσωτερικῶς εὐσταθεῖς ἢ τυχὸν ὑπάρχουσα ἐσωτερικὴ μεταστάθεια δὲν ἐπηρεάζεται ἐκ τῆς μεταβολῆς $\alpha \rightarrow \beta$, ἰσχύει:

$$\lim_{T \to 0} \Delta S_T = \Delta S_0 = 0 \qquad (8.1.3)$$

ὅπου ΔS_0 παριστᾷ τὴν διὰ προεκβολῆς διὰ $T \rightarrow 0$ λαμβανομένην τιμὴν ΔS_T.

Ἀφ' ἑτέρου, ἐὰν ἡ κατάστασις α εἶναι ἐσωτερικῶς μετασταθής, ἡ κατάστασις β ἐσωτερικῶς εὐσταθής, κατὰ δὲ τὴν μεταβολὴν $\alpha \rightarrow \beta$ αἴρεται ἡ μεταστάθεια, ἰσχύει:

$$\lim_{T\to 0} \Delta S_T = \Delta S_0 < 0 \tag{8.1.4}$$

῾Η περίπτωσις κατὰ τὴν ὁποίαν ἡ α εἶναι εὐσταθὴς καὶ ἡ β μετασταθὴς δὲν ἐμφανίζεται, δεδομένου ὅτι ἡ μεταβολὴ $\alpha \to \beta$ θὰ ἦτο ἀδύνατος.

῾Η διεργασία $\alpha \to \beta$ δυνατὸν νὰ παριστᾶ μεταβολὴν εἴς τινα τῶν συντελεστῶν ἔργου (π.χ. τὴν πίεσιν ἢ τὴν ἔντασιν μαγνητικοῦ πεδίου) ὁμοιογενοῦς συστήματος σταθεροῦ χημικοῦ περιεχομένου, μεταβολὰς φάσεως (π.χ. ἀλλοτροπικὰς μεταβολάς, τήξεως καὶ ἐξαχνώσεως), χημικὰς ἀντιδράσεις μεταξὺ καθαρῶν φάσεων κλπ. Αἱ σχέσεις (3) καὶ (4) εἶναι ἀνεξάρτητοι τῶν τιμῶν τῶν συντελεστῶν ἔργου (X_i) ἢ τῶν τιμῶν τῶν μεταβλητῶν τῶν καθοριζουσῶν τὸ χημικὸν περιεχόμενον τοῦ συστήματος (n_i).

῾Η κατὰ Planck διατύπωσις τοῦ θεωρήματος Nernst, λαμβανομένου ὑπ' ὄψιν τοῦ γεγονότος ὅτι διὰ καθαρὰν οὐσίαν εἰς ἐσωτερικὴν εὐσταθῆ ἰσορροπίαν ἡ ἐντροπία ἀπολύτου μηδενὸς ὀφείλεται εἰς ἐνδοπυρηνικοὺς βαθμοὺς ἐλευθερίας αὐτῆς καὶ ἑπομένως, ὑπὸ γηίνας συνθήκας, εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς θερμοκρασίας, τῶν παραμορφωτικῶν συντεταγμένων καὶ τῆς χημικῆς καταστάσεως τῆς οὐσίας, δύναται νὰ ἀποδοθῆ διὰ τῶν σχέσεων:

$$S_0 = 0 \qquad \text{δι' ἐσωτερικῶς εὐσταθῆ φάσιν} \tag{8.1.5}$$

$$S_0 > 0 \qquad \text{δι' ἐσωτερικῶς μετασταθῆ φάσιν} \tag{8.1.6}$$

᾿Αναγράφομεν κατωτέρω μερικὰς ἐκ τῶν συνεπειῶν καὶ ἐφαρμογῶν τοῦ θεωρήματος τοῦ Nernst.

῾Η θερμοχωρητικότης μιᾶς καθαρᾶς οὐσίας δίδεται ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως (5.6.13), ἤτοι:

$$C_Z = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_Z = \left(\frac{\partial S}{\partial \ln T}\right)_Z \tag{8.1.7}$$

Δεδομένου ὅτι διὰ $T \to 0$ ἔχομεν $S \to 0$ (ἐκ τῆς 5) καὶ $\ln T \to -\infty$, ἰσχύει:

$$\lim_{T\to 0} C_Z = 0 \tag{8.1.8}$$

ὅπου ὁ δείκτης Z συμβολίζει τὰς τηρηθείσας σταθερὰς παραμορφωτικὰς μεταβλητάς, ὡς τὸν ὄγκον, ἢ τοὺς συντελεστὰς ἔργου, π.χ. πίεσιν, ἔντασιν μαγνητικοῦ πεδίου κλπ. Οὕτως εἰς τὴν ἁπλῆν περίπτωσιν ὑδροστατικῆς καθαρᾶς φάσεως ἔχομεν:

$$\lim_{T\to 0} C_P = 0, \quad \lim_{T\to 0} C_V = 0 \tag{8.1.9}$$

Τὸ ἀποτέλεσμα τοῦτο εὑρίσκεται ἐν πλήρει συμφωνίᾳ πρὸς τὰ πειραματικὰ δεδομένα, ἑρμηνεύεται δὲ καὶ ἐκ τῆς στατιστικῆς θερμοδυναμικῆς.

Δοθέντος ὅτι ἡ ὁριακὴ τιμὴ τῆς ἐντροπίας (διὰ $T \to 0$) εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς πιέσεως καὶ γενικώτερον τῶν συντελεστῶν ἔργου, ἔχομεν:

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = 0 \quad \text{ἢ γενικώτερον:} \quad \lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial S}{\partial X_i}\right)_T = 0 \qquad (8.1.10)$$

Ἐκ τῆς ἐξισώσεως Maxwell (5.5.8) προκύπτει ὅτι ὁ συντελεστὴς διαστολῆς τῶν στερεῶν (καὶ τοῦ ὑγροῦ ἡλίου) τείνει πρὸς τὸ μηδὲν διὰ $T \to 0$, γεγονὸς ἐπαληθευόμενον καὶ πειραματικῶς.

Πειραματικῶς διαπιστοῦται, ὅτι διὰ τὴν καμπύλην τήξεως τοῦ ἡλίου ἰσχύει:

$$\lim_{T\to 0}\frac{dP}{dT} = 0 \qquad (8.1.11)$$

Πράγματι συμφώνως πρὸς τὴν ἐξίσωσιν Clapeyron (9.9.5) ἔχομεν:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \qquad \text{καὶ ἐντεῦθεν:}$$

$$\lim_{T\to 0}\frac{dP}{dT} = \lim_{T\to 0}\frac{\Delta S}{\Delta V} = 0 \qquad (8.1.12)$$

δεδομένου ὅτι ἐκ τῆς (3) εἶναι $\lim_{T\to 0}\Delta S = 0$ ἐνῶ $\Delta V \neq 0$.

Ἐκ τῶν σημαντικωτέρων ἐφαρμογῶν τοῦ θεωρήματος Nernst εἶναι ἡ παρεχομένη δυνατότης ὑπολογισμοῦ τῆς ἀπολύτου τιμῆς ἐντροπίας μιᾶς καθαρᾶς οὐσίας (ὡς πρὸς κατάστασιν ἀναφορᾶς τὴν τοῦ ἀπολύτου μηδενὸς) ἐκ θερμιδομετρικῶν μετρήσεων. Οὕτως ἐκ τῆς (7) καὶ διὰ μεταβολὰς ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν ἔχομεν:

$$S_{T_1,P} = S_0 + \int_0^{T_1} C_P \frac{dT}{T} \qquad (8.1.13)$$

Δεδομένου ὅτι ἡ θερμοχωρητικότης C_P τείνει πρὸς τὸ μηδέν, τὸ ὁλοκλήρωμα εἰς τὴν (13) συγκλίνει διὰ $T \to 0$ καὶ ἑπομένως ὑπάρχει. Ἐκ τῆς (5), ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν ὅτι ἡ φάσις εὑρίσκεται εἰς κατάστασιν ἐσωτερικῆς εὐσταθείας, ἡ (13) γράφεται:

$$S_{T_1,P} = \int_0^{T_1} C_P \frac{dT}{T} \qquad (8.1.14)$$

Ἡ ἐφαρμογὴ τῆς (14) προϋποθέτει τὴν γνῶσιν τῆς ἐξαρτήσεως τῆς θερμοχωρητικότητος ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν, δηλαδὴ ἀπαιτεῖ μετρήσεις θερμιδομετρικάς. Συνήθως εἶναι ἀρκετὴ ἡ μέτρησις τῆς θερμοχωρητικότητος μέχρι μιᾶς χαμηλῆς θερμοκρασίας T^*, ἐκ τῆς ὁποίας εἶναι δυνατὴ προεκβολὴ εἰς τὸ ἀπόλυτον μηδέν, π.χ. διὰ χρησιμοποιήσεως τοῦ τύπου Debye, $C_P = n\alpha T^3$, ὅπου α σταθερὰ προσδιοριζομένη ἐμπειρικῶς. Οὕτως ἡ (14) γράφεται:

$$S_{T_1, P} = \int_0^{T^*} C_P \frac{dT}{T} + \int_{T^*}^{T_1} C_P \frac{dT}{T} \qquad (8.1.15)$$

Βεβαίως ἀπαιτεῖται ἰδιαιτέρα προσοχὴ ὡς πρὸς τὴν χαμηλοτέραν πειραματικῶς χρησιμοποιηθησομένην θερμοκρασίαν T^*, οὕτως ὥστε νὰ ἐξασφαλίζεται ἱκανοποιητικὴ ἀκρίβεια εἰς τὴν προεκβολήν, διότι μικρὸν ἔστω σφάλμα εἰς τὴν προεκβολὴν δυνατὸν νὰ ἔχῃ σημαντικὸν ἀποτέλεσμα ἐπὶ τῆς τιμῆς τοῦ πρώτου ὁλοκληρώματος, δεδομένου ὅτι τοῦτο ἐξαρτᾶται ἐκ τοῦ λόγου C_P / T. Ἐπίσης προεκβολὴ δὲν εἶναι δυνατή, ἐφ' ὅσον ὑπάρχουν ἐνδείξεις διὰ ἀλλοτροπικὴν μεταβολὴν μεταξὺ τῶν θερμοκρασιῶν 0 καὶ T^*. Εἰς περιπτώσεις τήξεως, ἐξατμίσεως, ἐξαχνώσεως καὶ γενικώτερον ἀλλοτροπικῶν μεταβολῶν ἡ ἐξίσωσις (15) θὰ τροποποιηθῇ ἀναλόγως.

Οὕτως ἐὰν εἰς θερμοκρασίαν T_m λαμβάνῃ χώραν ἀλλοτροπικὴ μεταβολὴ $\alpha \rightarrow \beta$, ἡ ἐξίσωσις (15) θὰ γραφῇ:

$$S_{T_1, P} = \int_0^{T^*} C_P^\alpha \frac{dT}{T} + \int_{T^*}^{T_m} C_P^\alpha \frac{dT}{T} + \Delta S_{\alpha\rightarrow\beta} + \int_{T_m}^{T_1} C_P^\beta \frac{dT}{T} \qquad (8.1.16)$$

ὅπου ΔS ἀποτελεῖ τὴν κατὰ τὴν ἀλλοτροπικὴν μεταβολὴν $\alpha \rightarrow \beta$ αὔξησιν τῆς ἐντροπίας, προσδιοριζομένην ἐπίσης θερμιδομετρικῶς.

Εἰς ἐφαρμογὴν τῆς ἐξισώσεως (16) ἀλλὰ καὶ πρὸς πειραματικὸν ἔλεγχον τοῦ τρίτου νόμου ἀναφέρομεν κατωτέρω δύο παραδείγματα.

Τὸ πρῶτον ἀφορᾷ εἰς τὴν φωσφίνην. Εἰς θερμοκρασίαν $T_{\alpha\beta} = 49.43$ K εὑρίσκονται ἐν ἰσορροπίᾳ δύο ἀλλοτροπικαὶ μορφαὶ αὐτῆς, ἡ φωσφίνη α καὶ ἡ φωσφίνη β. Ἡ αὔξησις τῆς ἐντροπίας $\Delta S = S_\alpha - S_\beta$, μετρηθεῖσα ἐκ τῆς θερμότητος μετατροπῆς, ἰσοῦται πρὸς 3.757 cal mole^{-1} K^{-1}. Ἡ φωσφίνη α ἀποτελεῖ τὴν εὐσταθεστέραν μορφὴν διὰ θερμοκρασίας $T > T_{\alpha\beta}$, ἡ δὲ φωσφίνη β εἶναι ἡ εὐσταθεστέρα μορφὴ διὰ θερμοκρασίας $T < T_{\alpha\beta}$. Πρὸς τούτοις ἡ μορφὴ α διὰ ψύξεως εἰς 30.29 K μετατρέπεται εἰς τὴν μορφὴν γ. Ἡ ἐντροπία μετατροπῆς, $S_\alpha - S_\gamma$, μετρηθεῖσα θερμιδομετρικῶς (ἐκ τῆς θερμότητος μετατροπῆς) εὑρέθη ἴση πρὸς 0.647 cal mole^{-1} K^{-1}. Τὰ ὁλοκληρώματα εἰς τὴν ἐξίσωσιν (16) ἀπὸ 0 - 15 K ὑπελογίσθησαν διὰ προεκβολῆς (χρησιμοποιηθέντος τοῦ τύπου Debye), διὰ δὲ τὰς περιοχὰς 15-49.43, 15-30.29 καὶ 30.29-49.43 ἡ ἐντροπία ὑπελογίσθη ἐκ μετρήσεων τῶν θερμοχωρητικοτήτων τῶν ἀντιστοίχων μορφῶν εἰς τὴν περιοχὴν αὐτὴν τῶν θερμοκρασιῶν. Ἡ διαφορὰ τῆς ἀπολύτου τιμῆς ἐντροπίας μεταξὺ τῶν δύο μορφῶν α καὶ β, ὡς προκύπτει ἐκ τοῦ Πίνακος (1), ἰσοῦται πρὸς 3.748, εὑρίσκεται δὲ εἰς ἱκανοποιητικὴν συμφωνίαν πρὸς τὴν τιμὴν 3.757, τὴν εὑρεθεῖσαν ἐκ τῆς θερμότητος μετατροπῆς μεταξὺ τῶν μορφῶν τούτων.

Πίναξ 8.1.1. Ἐντροπίαι εἰς cal mole^{-1} K^{-1} φωσφίνης α καὶ β ὑπολογισθεῖσαι βάσει τοῦ θεωρήματος Nernst.

	Sβ		Sα
0 - 15 K	0.338	0 - 15 K	0.495
15 - 49.43 K	4.041	15 - 30.29 K	2.185
		$S_\alpha - S_\gamma$	0.647
		30.29 - 49.43	4.800
	4.379		8.127

Ὡς δεύτερον παράδειγμα ἀναφέρομεν τὴν μέτρησιν τῆς ἐντροπίας τοῦ ἀερίου ἀζώτου εἰς τὴν κανονικὴν θερμοκρασίαν ζέσεως. Εἰς 35.61 K λαμβάνει χώραν ἀλλοτροπικὴ μεταβολή, εἰς 63.14 K τῆξις, εἰς δὲ 77.32 K ἐξάτμισις. Τὰ ἀποτελέσματα τῶν μετρήσεων ἀναγράφονται εἰς τὸν Πίνακα (2). Ἡ εὑρεθεῖσα τιμὴ 36.31, μετὰ τὴν διόρθωσιν εἰς 36.53, λόγῳ μὴ ἰδα-

Πίναξ 8.1.2. Ἐντροπία ἀερίου N_2 εἰς τὸ κανονικὸν σημεῖον ζέσεως αὐτοῦ, ὑπολογισθεῖσα δι' ἐφαρμογῆς τοῦ θεωρήματος Nernst εἰς cal mole^{-1}K^{-1}.

0 - 10 K (διὰ προεκβολῆς)	0.458
10 - 35.61 K	6.034
ΔS μετατροπῆς	1.536
35.61 - 63.14 K	5.589
ΔS τήξεως	2.729
63.14 - 77.32 K	2.728
ΔS ἐξατμίσεως	17.237
	36.311

νικότητος τῆς ἀερίου φάσεως, συμφωνεῖ μὲ μεγάλην ἀκρίβειαν πρὸς τὴν διὰ στατιστικῶν μεθόδων ὑπολογισθεῖσαν τιμὴν 36.42.

§ 8.2. Ἀρχὴ Thomsen - Berthelot

Πρὶν ἢ διατυπωθῇ τὸ θεώρημα τοῦ Nernst, ἐμπειρικὸς κανών, γνωστὸς ὡς ἀρχὴ τῶν Thomsen - Berthelot, ἐχρησιμοποιεῖτο ἐπιτυχῶς πρὸς πρόβλεψιν τῆς θέσεως ἰσορροπίας εἰς ἀντιδράσεις λαμβανούσας χώραν ὑπὸ συνθήκας σταθερᾶς θερμοκρασίας καὶ πιέσεως. Κατὰ τὴν ἀρχὴν αὐτὴν σύστημα σύνθετον, τηρούμενον ὑπὸ σταθερὰν θερμοκρασίαν καὶ πίεσιν, φέρεται μετὰ ἀφαίρεσιν ἐσωτερικοῦ διαχωρίσματος εἰς τὴν κατάστασιν ἐκείνην, εἰς τὴν ὁποίαν ἡ ἐνθαλπία τούτου ἐλαχιστοποιεῖται καὶ συνεπῶς ἡ διεργασία συνοδεύεται ἀπὸ τὴν μεγίστην ἀπόδοσιν θερμότητος. Ἐν τούτοις, ὑπὸ τὰς συνθήκας αὐτὰς πρέπει νὰ ἐλαχιστοποιῆται ἡ ἐλευθέρα ἐνθαλπία (ἀρχὴ ἐλαχίστου ἐλευθέρας ἐνθαλπίας). Ἑρμηνεία εἰς τὸν ἐμπειρικὸν τοῦτον κανόνα δύναται νὰ δοθῇ ἐκ τοῦ θεωρήματος τοῦ Nernst.

Δεδομένου ὅτι $G = H - TS$, ἔχομεν διὰ δύο ἰσοθέρμους καταστάσεις:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{8.2.1}$$

Ἐπειδὴ διὰ $T \rightarrow 0$ ἰσχύει $\Delta S = 0$ (8.1.3), ἐκ τῆς (1) ἔχομεν:

$$\lim_{T\rightarrow 0} \Delta G - \lim_{T\rightarrow 0} \Delta H = 0 \tag{8.2.2}$$

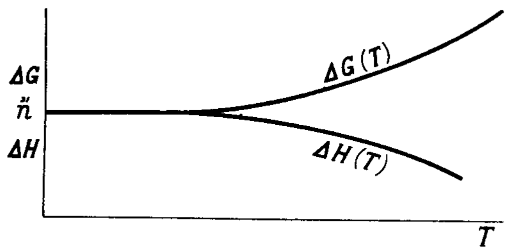
Ἐκ τῶν ἐξισώσεων (1) καὶ (2) προκύπτει ὅτι ὁ κανὼν δικαιολογεῖται διὰ θερμοκρασίας τεινούσας πρὸς τὸ μηδέν. Ἐν τούτοις ἡ ἰσχύς του ἐπεκτείνεται καὶ εἰς ὑψηλοτέρας θερμοκρασίας καὶ μάλιστα εἰς ὡρισμένας περιπτώσεις καὶ μέχρι συνήθων θερμοκρασιῶν. Τοῦτο δύναται νὰ ἑρμηνευθῇ, μερικῶς τουλάχιστον, ἐκ τῆς ὁριακῆς συμπεριφορᾶς τῶν παραγώγων τῶν ΔH καὶ ΔG ὡς πρὸς τὴν θερμοκρασίαν. Οὕτω γράφοντες τὴν (1) ὑπὸ τὴν μορφήν:

$$\frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \Delta S \tag{8.2.3}$$

παρατηροῦμεν ὅτι τὸ ἀριστερὸν μέλος τῆς ἐξισώσεως πρέπει νὰ ἰσοῦται πρὸς τὸ μηδὲν διὰ $T \rightarrow 0$, δεδομένου ὅτι $\lim\limits_{T\rightarrow 0} \Delta S = 0$. Ἀλλ' ἐκ τῆς (3) ἡ παράστασις $\dfrac{\Delta H - \Delta G}{T}$ καθίσταται ἀπροσδιόριστος διὰ $T \rightarrow 0$. Διὰ παραγωγίσεως ὅμως ἀριθμητοῦ καὶ παρονομαστοῦ ὡς πρὸς T (κανὼν L'Hospital) ἡ (3) γράφεται:

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)-\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)=\lim_{T\to 0}\Delta S=0 \qquad (8.2.4)$$

Οὕτως ὄχι μόνον αἱ ὁριακαὶ τιμαὶ τῶν ΔΗ καὶ ΔG εἶναι ἴσαι, ἀλλὰ καὶ αἱ ὁριακαὶ κλίσεις τῶν καμπυλῶν $\Delta H = f(T)$ καὶ $\Delta G = \varphi(T)$ εἶναι μεταξύ των ἴσαι καὶ συγχρόνως μηδενικαί.



Σχῆμα 8.2.1. Γραφικὴ παράστασις τῆς συναρτήσεως $\Delta H = f(T)$ καὶ $\Delta G = \varphi(T)$ ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν.

Ὡς ἐκ τοῦ σχήματος (1) προκύπτει, ἡ ἰσότης μεταξὺ τῶν ΔΗ καὶ ΔG δύναται νὰ διατηρηθῇ μὲ ἱκανοποιητικὴν προσέγγισιν καὶ διὰ μεγαλυτέρας τοῦ μηδενὸς θερμοκρασίας, μὴ ἀποκλειομένης εἰς ὡρισμένα συστήματα καὶ τῆς περιοχῆς συνήθων θερμοκρασιῶν.

Ἑπομένως ὑπὸ τὰς προϋποθέσεις αὐτάς, ἡ ἐλαχιστοποίησις τῆς ἐλευθέρας ἐνθαλπίας συνεπάγεται ἐλαχιστοποίησιν τῆς ἐνθαλπίας καὶ οὕτως ἡ ἀρχὴ Thomsen - Berthelot ἐπαληθεύεται.

§ 8.3. 'Αρχὴ τοῦ ἀνεφίκτου τοῦ ἀπολύτου μηδενὸς

Θερμοκρασίαι τῆς τάξεως τῶν μικροβαθμῶν ἔχουν ἤδη ἐπιτευχθῆ. Δὲν δύναται δὲ νὰ ἀποκλεισθῆ ἡ δυνατότης ἐπιτεύξεως χαμηλοτέρων θερμοκρασιῶν, π.χ. τῆς τάξεως τῶν 10^{-8} καὶ μικροτέρων. Αἱ θερμοκρασίαι αὗται δύνανται νὰ θεωρηθοῦν τόσον ἐγγὺς τοῦ ἀπολύτου μηδενός, ὥστε φυσικῶς νὰ μὴ δύνανται νὰ διακριθοῦν τούτου καὶ ἑπομένως ὁ ἰσχυρισμὸς περὶ μὴ δυνατότητος ψύξεως σώματος εἰς τὴν θερμοκρασίαν τοῦ μηδενὸς νὰ θεωρῆται ἄνευ περιεχομένου.

Ἐν τούτοις ἡ ἀριθμητικὴ τιμὴ μιᾶς φυσικῆς ποσότητος εἶναι συνάρτησις τοῦ μεγέθους τοῦ προτύπου, τὸ ὁποῖον ἐχρησιμοποιήθη ὡς μονάς. Οὕτως ἡ ἀριθμητικὴ τιμὴ τῆς ἀποστάσεως μεταξὺ δύο δεδομένων σημείων δύναται νὰ εἶναι μεγάλη ἢ μικρά, ἐὰν χρησιμοποιηθῇ ὡς μονὰς τὸ μέτρον ἢ τὸ ἔτος φωτὸς ἀντιστοίχως. Ἀπὸ φυσικῆς ὅμως πλευρᾶς, σημασίαν ἔχει ἐὰν εἰς τὴν περιοχὴν αὐτὴν τῶν χαμηλῶν θερμοκρασιῶν αἱ ἰδιότητες ἑνὸς συστήματος ἐξακολουθοῦν νὰ ἐξαρτῶνται σημαντικῶς ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν. Ὑπ' αὐτὴν τὴν ἔννοιαν ἀποδεικνύεται πειραματικῶς ὅτι αἱ θερμοκρασίαι αἱ ἐπιτευχθεῖσαι ἐπὶ τοῦ παρόντος εἶναι εἰσέτι «μεγάλαι».

Δὲν πρέπει πρὸς τούτοις νὰ παραγνωρίζεται τὸ γεγονός, ὅτι ὡρισμένα φυσικὰ μεγέθη (ὡς ὁ συντελεστὴς ἀποδόσεως κύκλου Carnot) ἐξαρτῶνται ἐκ τοῦ λόγου τῶν θερμοκρασιῶν. Ἀπὸ πλευρᾶς στατιστικῆς μηχανικῆς εἶναι φυσικώτερον νὰ θεωροῦνται αἱ διαφοραὶ δύο ζευγῶν θερμοκρασίας ἰσοδύναμοι, ἐὰν ὁ λόγος των εἶναι ἴσος, π.χ. αἱ διαφοραὶ τοῦ ζεύγους 10^{-2} καὶ 10^{-4} K καὶ τοῦ ζεύγους 500 καὶ 5 K εἶναι ἰσοδύναμοι ὡς ἔχουσαι τὸν αὐτὸν λόγον. Εἶναι οὕτω φ ινερὸν ὅτι ἡ διερεύνησις τῆς δυνατότητος ψύξεως σώματος εἰς τὸ ἀπόλυτον μηδὲν φυσικῶς παρουσιάζει ἐνδιαφέρον.

Θὰ δείξωμεν κατωτέρω ὅτι ὡς συνέπεια τοῦ θεωρήματος τοῦ Nernst προκύπτει τὸ ἀκόλουθον θεώρημα (Simon, 1937):

Εἶναι ἀδύνατον νὰ μειωθῇ ἡ θερμοκρασία συστήματος εἰς τιμὴν τοῦ ἀπολύτου μηδενὸς διὰ πεπερασμένου ἀριθμοῦ πεπερασμένων διεργασιῶν, ἀνεξαρτήτως τοῦ βαθμοῦ ἰδανικότητος τούτων.

Τὸ θεώρημα τοῦτο εἶναι γνωστὸν καὶ ὡς *ἀρχὴ τοῦ ἀνεφίκτου τοῦ ἀπολύτου μηδενός.*

Δεδομένου ὅτι οἱαδήποτε διεργασία δύναται νὰ ἀναλυθῇ εἰς ἰσοθέρμους καὶ ἀδιαβατικάς, αἱ δὲ πρῶται δὲν συμβάλλουν εἰς τὴν μείωσιν τῆς θερμοκρασίας, θὰ χρησιμοποιήσωμεν πρὸς ἀπόδειξιν τοῦ ἀνεφίκτου τοῦ ἀπολύτου μηδενὸς ἀδιαβατικὰς διεργασίας. Πρὸς τούτοις ἐκ τοῦ δευτέρου νόμου γνωρίζομεν ὅτι κατὰ μίαν ἀδιαβατικὴν διεργασίαν ἡ ἐντροπία παραμένει σταθερά, ἐὰν διεξαχθῇ ἀντιστρεπτῶς, αὐξάνεται δέ, ἐὰν διεξαχθῇ μὴ ἀντιστρεπτῶς. Εἶναι ἑπομένως σαφές, ὅτι αἱ ἀντιστρεπταὶ ἀδιαβατικαὶ διεργασίαι εἶναι περισσότερον εὐνοϊκαὶ διὰ τὴν ἐπίτευξιν μικροτέρας κατὰ τὸ δυνατὸν τελικῆς θερμοκρασίας.

Ἂς θεωρήσωμεν ἀδιαβατικὴν ἀντιστρεπτὴν διεργασίαν μεταξὺ δύο καταστάσεων, α καὶ β, συμβολιζομένην ὡς:

$$\alpha \rightarrow \beta \tag{8.3.1}$$

Ἐκ τῆς (8.1.13) ἔχομεν διὰ τὴν ἐξάρτησιν τῆς ἐντροπίας τῶν καταστάσεων τούτων ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν:

$$S^{\alpha} = S_0^{\alpha} + \int_0^T \frac{C_Z^{\alpha}}{T} dT \tag{8.3.2}$$

$$S^{\beta} = S_0^{\beta} + \int_0^T \frac{C_Z^{\beta}}{T} dT \tag{8.3.3}$$

ὅπου Z ὑποδηλοῖ τὴν ἀντίστοιχον θερμοχωρητικότητα (π.χ. ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν ἢ ὄγκον ἢ ἔντασιν μαγνητικοῦ πεδίου κλπ.). Ὑποθέσωμεν ὅτι ἡ θερμοκρασία τοῦ συστήματος εἰς τὴν ἀρχικὴν κατάστασιν α εἶναι T', ἡ δὲ θερμοκρασία τούτου μετὰ τὴν ἀδιαβατικὴν καὶ ἀντιστρεπτὴν μετάβασιν εἰς τὴν κατάστασιν β εἶναι T''.

Ἑπομένως, δεδομένου ὅτι $S^\alpha = S^\beta$, ἐκ τῶν (2) καὶ (3) ἔχομεν:

$$S_0^\alpha + \int_0^{T'} \frac{C_Z^\alpha}{T} dT = S_0^\beta + \int_0^{T''} \frac{C_Z^\beta}{T} dT \tag{8.3.4}$$

Ἀλλ' ἐκ τῆς (8.1.3) ἔχομεν:

$$S_0^\alpha = S_0^\beta \tag{8.3.5}$$

καὶ οὕτως ἡ (4) γράφεται:

$$\int_0^{T'} \frac{C_Z^\alpha}{T} dT = \int_0^{T''} \frac{C_Z^\beta}{T} dT \tag{8.3.6}$$

Ἡ δυνατότης νὰ ἰσοῦται πρὸς τὸ μηδὲν ἡ T'' ἀπαιτεῖ ὅπως τὸ ὁλοκλήρωμα τῆς ἀριστερᾶς πλευρᾶς τῆς ἐξισώσεως (6) μηδενίζεται. Τοῦτο ὅμως εἶναι ἀδύνατον δι' οἱανδήποτε μὴ μηδενικὴν τιμὴν T' (δεδομένου ὅτι $C_Z^\alpha > 0$ πάντοτε διὰ $T > 0$).

Ἡ ἀπόδειξις διὰ τὴν ἀντίστροφον διεργασίαν β → α (ἡ ὁποία λόγῳ τῆς ὑποτεθείσης ἀντιστρεπτότητος εἶναι ἐπίσης δυνατὴ) εἶναι ἀπολύτως ὁμοία.

Ὑπετέθη ὅτι αἱ καταστάσεις α καὶ β συνδέονται δι' ἀντιστρεπτοῦ δρόμου. Ἐὰν ἀμφότεραι αἱ καταστάσεις α καὶ β εἶναι καταστάσεις ἐσωτερικῶς εὐσταθεῖς, ἢ ἐὰν οἱαδήποτε ὑπάρχουσα ἐσωτερικὴ μεταστάθεια δὲν αἴρεται κατὰ τὴν μετάβασιν α → β, ἡ διεργασία αὕτη δύναται νὰ θεωρηθῇ ὡς ἀντιστρεπτή.

Εἰς περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν ἡ κατάστασις α εἶναι κατάστασις ἐσωτερικῶς μετασταθὴς καὶ ἡ μεταστάθεια αἴρεται κατὰ τὴν διεργασίαν α → β, ἡ τελευταία αὕτη εἶναι φυσική, μὴ ἀντιστρεπτή, διεργασία. Θὰ δείξωμεν ὅτι καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν τὸ ἀπόλυτον μηδὲν εἶναι ἀνέφικτον.

Ἐφ' ὅσον ἡ α εἶναι ἡ ἐσωτερικῶς μετασταθὴς φάσις, ἔχομεν ἐκ τῆς (8.1.4):

$$\Delta S_0 = S_0^\beta - S_0^\alpha < 0 \tag{8.3.7}$$

Πρὸς τούτοις, δεδομένου ὅτι ἡ διεργασία α → β εἶναι μὴ ἀντιστρεπτὴ ἀδιαβατική, ἔχομεν ἀντὶ τῆς (4) τὴν ἀνισότητα:

$$S_0^\alpha + \int_0^{T'} \frac{C_Z^\alpha}{T} dT < S_0^\beta + \int_0^{T''} \frac{C_Z^\beta}{T} dT \tag{8.3.8}$$

Οὕτω διὰ νὰ ἐπιτευχθῇ $T'' = 0$, λαμβανομένης ὑπ' ὄψιν καὶ τῆς (7), πρέπει νὰ ἰσχύῃ:

$$\int_0^{T'} \frac{C_Z^\alpha}{T} dT < S_0^\beta - S_0^\alpha < 0 \qquad (8.3.9)$$

Ἀλλὰ δεδομένου ὅτι $C_Z^\alpha > 0$ πάντοτε, ἡ (9) εἶναι ἀδύνατον νὰ ἱκανοποιηθῇ καὶ ἑπομένως εἶναι ἀδύνατον νὰ ἐπιτευχθῇ θερμοκρασία $T = 0$. Εἰς τὴν πραγματικότητα, ὡς ἄλλωστε ἤδη ἐλέχθη, ἡ χρησιμοποίησις μὴ ἀντιστρεπτῆς ἀδιαβατικῆς διεργασίας δυσχεραίνει περισσότερον τὸ πρόβλημα ἐπιτεύξεως θερμοκρασίας μηδενικῆς τιμῆς.

§ 8.4. Ἀρνητικαὶ θερμοκρασίαι

Ὡς εἴδομεν εἰς τὴν παράγραφον (4.3) ἡ συνάρτησις ἐμπειρικῆς θερμοκρασίας ἐπελέγη αὐστηρῶς αὔξουσα, ὁ δὲ παράγων C ἐπελέγη θετικός, εἰς τρόπον ὥστε ἡ θερμοδυναμικὴ θερμοκρασία νὰ κυμαίνεται μεταξὺ μηδενὸς καὶ ἀπείρου. Θὰ ἦτο δυνατὸν βεβαίως νὰ ἐπιλεγῇ ὁ C ἀρνητικός. Ἐν τοιαύτῃ ὅμως περιπτώσει θὰ ἀπεδεικνύετο πειραματικῶς ὅτι ἡ ἐντροπία εἰς μὴ ἀντιστρεπτὰς ἀδιαβατικὰς διεργασίας μειοῦται. Οὕτως οὐδεμίαν ἐπίδρασιν θὰ εἶχεν εἰς τὴν δομὴν τῆς θερμοδυναμικῆς ὁρισμὸς τῆς ἀπολύτου θερμοκρασίας ὡς ἀρνητικῆς.

Σημασίαν ἔχει ὅτι, ὡς ἐδείχθη εἰς τὴν προηγουμένην παράγραφον, δὲν εἶναι δυνατὸν ὄχι μόνον νὰ ὑπερβῶμεν τὸ μηδὲν πρὸς ἀρνητικὰς τιμάς, ἀλλὰ οὔτε καὶ νὰ ἐπιτύχωμεν θερμοκρασίαν $T=0$. Ἐὰν αἱ θερμοκρασίαι ὡρίζοντο ἐξ ὑπαρχῆς ὡς ἀρνητικαί, θὰ ἐδεικνύετο ὅτι ἦτο ἀδύνατος ἡ μετάβασις ἐξ ἀρνητικῶν τιμῶν διὰ τοῦ μηδενὸς πρὸς θετικὰς τοιαύτας.

Ὑπὸ τὴν συμβατικὴν παραδοχὴν ὅτι ἡ θερμοδυναμικὴ θερμοκρασία εἶναι πάντοτε θετική, ἡ βεβαιωθεῖσα κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη ὕπαρξις ἀρνητικῶν θερμοκρασιῶν δημιουργεῖ, ἐκ πρώτης ὄψεως, προβλήματα διὰ τὴν θερμοδυναμικήν, καὶ ἰδιαιτέρως εἰς τὴν ἀρχὴν τοῦ ἀνεφίκτου τοῦ ἀπολύτου μηδενός. Τὸ πρόβλημα τοῦτο ἀνήκει ἐξ ὁλοκλήρου εἰς τὴν περιοχὴν τῆς στατιστικῆς θερμοδυναμικῆς, θὰ δείξωμεν δέ, κατὰ τρόπον μᾶλλον στοιχειώδη, ὅτι ἡ ὕπαρξις ἀρνητικῶν θερμοκρασιῶν οὐδόλως θίγει τὴν ἀρχὴν τοῦ ἀνεφίκτου τοῦ ἀπολύτου μηδενός.

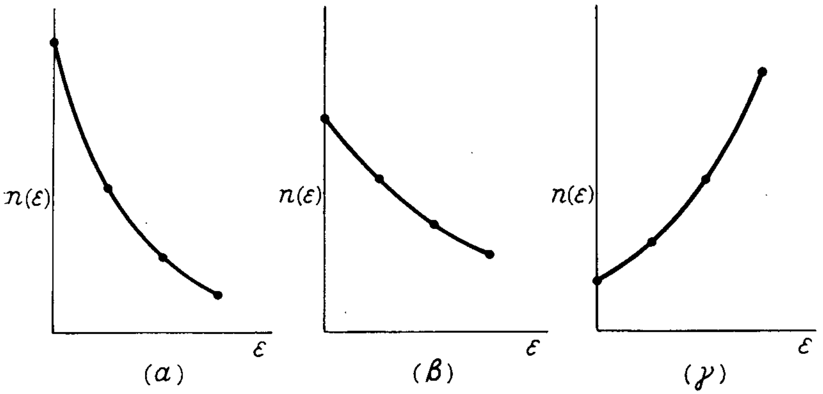
Κατὰ τὴν στατιστικὴν θερμοδυναμικὴν ἡ ἐν ἰσορροπίᾳ κατανομὴ ἀριθμοῦ n_i ἐντοπισμένων σωματιδίων μεταξὺ ἑνὸς συνόλου ἐνεργειακῶν σταθμῶν ε_i ὁρίζεται διὰ τῆς σχέσεως Boltzmann ὡς:

$$n_i = A \exp(\beta \varepsilon_i) \qquad (8.4.1)$$

ὅπου A καὶ β σταθεραί. Εἰς τὰ πλεῖστα τῶν ἐν τῇ πράξει συστημάτων ὁ ἀριθμὸς τῶν ἐνεργειακῶν σταθμῶν εἶναι ἄπειρος καί, ὑπὸ τὰς προϋποθέσεις αὐτάς, μία τοιαύτη κατανομὴ φυσικῶς ἔχει ἔννοιαν ἐὰν ἡ β εἶναι ἀρνητική. Ἐν τούτοις μία τοιαύτη ἀπαίτησις δὲν εἶναι μαθηματικῶς (στατιστικῶς) ἀναγκαία.

Θεωρήσωμεν σύστημα εἰς τὸ ὁποῖον ἕκαστον τῶν σωματιδίων ἔχει τὴν δυνατότητα νὰ καταλάβῃ μίαν ἐκ τῶν τεσσάρων διαθεσίμων ἐνεργειακῶν σταθμῶν. Ἡ κατανομὴ τῶν σωματιδίων μεταξὺ τῶν τεσσάρων τούτων σταθμῶν παρίσταται εἰς τὸ σχῆμα (1).

Ἐν συμφωνίᾳ πρὸς τὴν ἐξίσωσιν (1) ἡ καμπύλη ἡ διερχομένη διὰ τῶν τεσσάρων σημείων πρέπει νὰ εἶναι συνάρτησις ἐκθετική.



Σχῆμα 8.4.1. Δυναταὶ κατανομαὶ σωματιδίων ὑπακουόντων εἰς τὴν στατιστικὴν Boltzmann μεταξὺ τεσσάρων σταθμῶν.

Δι' αὐξήσεως τῆς ἐνεργείας τοῦ συστήματος ἡ κατανομή, πάντοτε παραμένουσα ἐκθετική, δύναται νὰ ἀκολουθήσῃ τὴν μορφὴν τῶν διαγραμμάτων α, β, γ. Εἰς τὸ διάγραμμα β μερικὰ τῶν σωματιδίων ἐκινήθησαν πρὸς ὑψηλοτέρας στάθμας, ἡ καμπύλη ἁπλῶς ἔχει μικροτέραν κλίσιν. Ἐὰν ἐξακολουθήσωμεν νὰ προσφέρωμεν ἐνέργειαν εἰς τὸ σύστημα, θὰ ὑπάρξουν ἐνδεχομένως περισσότερα σωματίδια εἰς τὰς ὑψηλοτέρας ἐνεργειακὰς στάθμας παρὰ εἰς τὰς χαμηλοτέρας (διάγραμμα γ). Ἐκ τῆς στατιστικῆς ἡ περίπτωσις αὕτη δὲν ἀποκλείεται εἰς ἐκθετικὰς συναρτήσεις. Εἰς τὴν τελευταίαν ὅμως περίπτωσιν ἡ β εἶναι θετική. Ὁ στατιστικὸς ὁρισμὸς ἐν τούτοις τῆς θερμοκρασίας εἶναι:

$$T = -\frac{1}{k\beta} \qquad \text{(k σταθερὰ Boltzmann)} \qquad (8.4.2)$$

Ἐν τοιαύτῃ περιπτώσει τὸ σύστημα μὲ τὴν κατανομὴν τοῦ διαγράμματος γ (β θετικὸν) ἔχει ἀρνητικὴν θερμοκρασίαν.

Πράγματι ἀρνητικαὶ θερμοκρασίαι διεπιστώθησαν πειραματικῶς εἰς ἐλλιπῆ συστήματα.

Κατὰ τὰ λεχθέντα εἰς τὰ συστήματα ἐκεῖνα, εἰς τὰ ὁποῖα ὁ ἀριθμὸς n_i αὐξάνει μὲ τὸ ὕψος τῆς στάθμης, ἔχομεν ἀρνητικὴν θερμοκρασίαν.

Ἡ γραμμὴ διαχωρισμοῦ μεταξὺ θετικῶν καὶ ἀρνητικῶν θερμοκρασιῶν εὑρίσκεται εἰς τὴν κατάστασιν ἐκείνην τοῦ συστήματος, εἰς τὴν ὁποίαν ἅπασαι αἱ στάθμαι εἶναι ἐξ ἴσου κατειλημμέναι, δηλαδὴ ὅταν ἡ β συμφώνως πρὸς τὴν (1) μηδενισθῇ, ἢ ὅταν συμφώνως πρὸς τὴν (2) $T = \infty$. Ἑπομένως τὸ σύστημα μεταβαίνει εἰς ἀρνητικὰς θερμοκρασίας, μὴ διερχόμενον διὰ τοῦ ἀπολύτου μηδενός. Τὸ ἐξ ἀρνητικῶν θερμοκρασιῶν προσεγγιζόμενον ἀπόλυτον μηδὲν πρέπει νὰ θεωρηθῇ ὡς ἡ θερμοκρασία ἐκείνη, εἰς τὴν ὁποίαν ἅπαντα τὰ σωματίδια εὑρίσκονται εἰς τὴν ἀνωτάτην στάθμην, θὰ εἶναι δὲ ἐξ ἴσου ἀνέφικτον πρὸς τὸ ἐκ θετικῶν θερμοκρασιῶν.