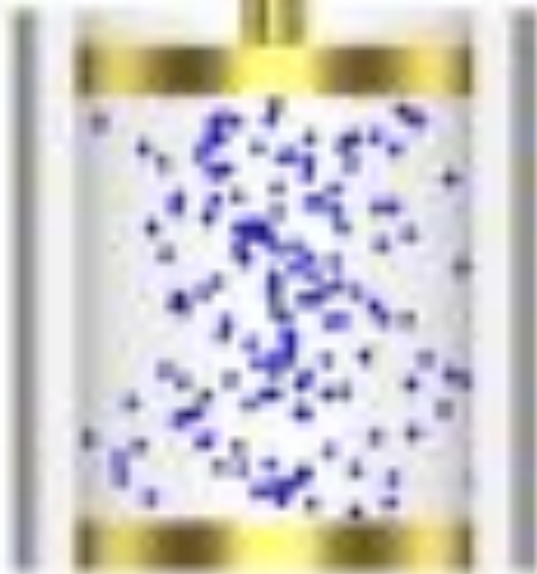


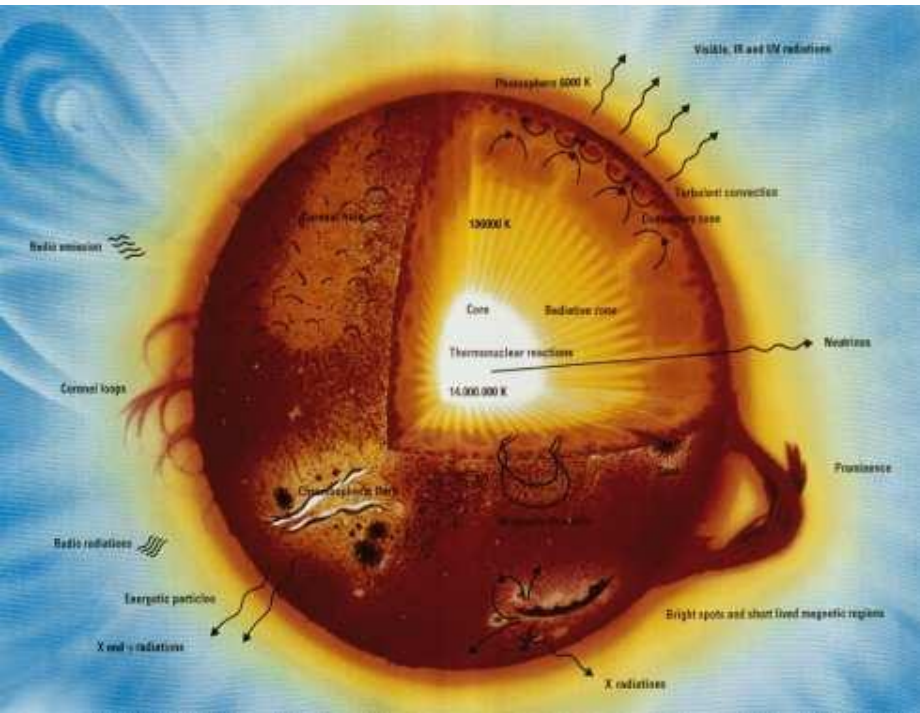
Сегодня \*

Сегодня \*



ТЛУ

# МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА ТЕРМОДИНАМИКА



*Доцент кафедры  
Общей физики  
Кузнецов Сергей  
Иванович*

# Тема 6. ЭНТРОПИЯ. ВТОРОЕ И ТРЕТЬЕ НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ

- 6.1. Приведенная теплота. Энтродпия
- 6.2. Изменение энтропии
- 6.3. Поведение энтропии в процессах изменения агрегатного состояния
- 6.4. Изменение энтропии в обратимых и необратимых процессах
- 6.5. Второе начало термодинамики
- 6.6. Свободная и связанная энергии
- 6.7. Статистический смысл энтропии
- 6.8. Третье начало термодинамики

## 6.1. Приведенная теплота. Энтропия

Из рассмотренного цикла Карно (п. 5.4) видно, что равны между собой отношения теплот к температурам, при которых они были получены или отданы в **изотермическом процессе**:

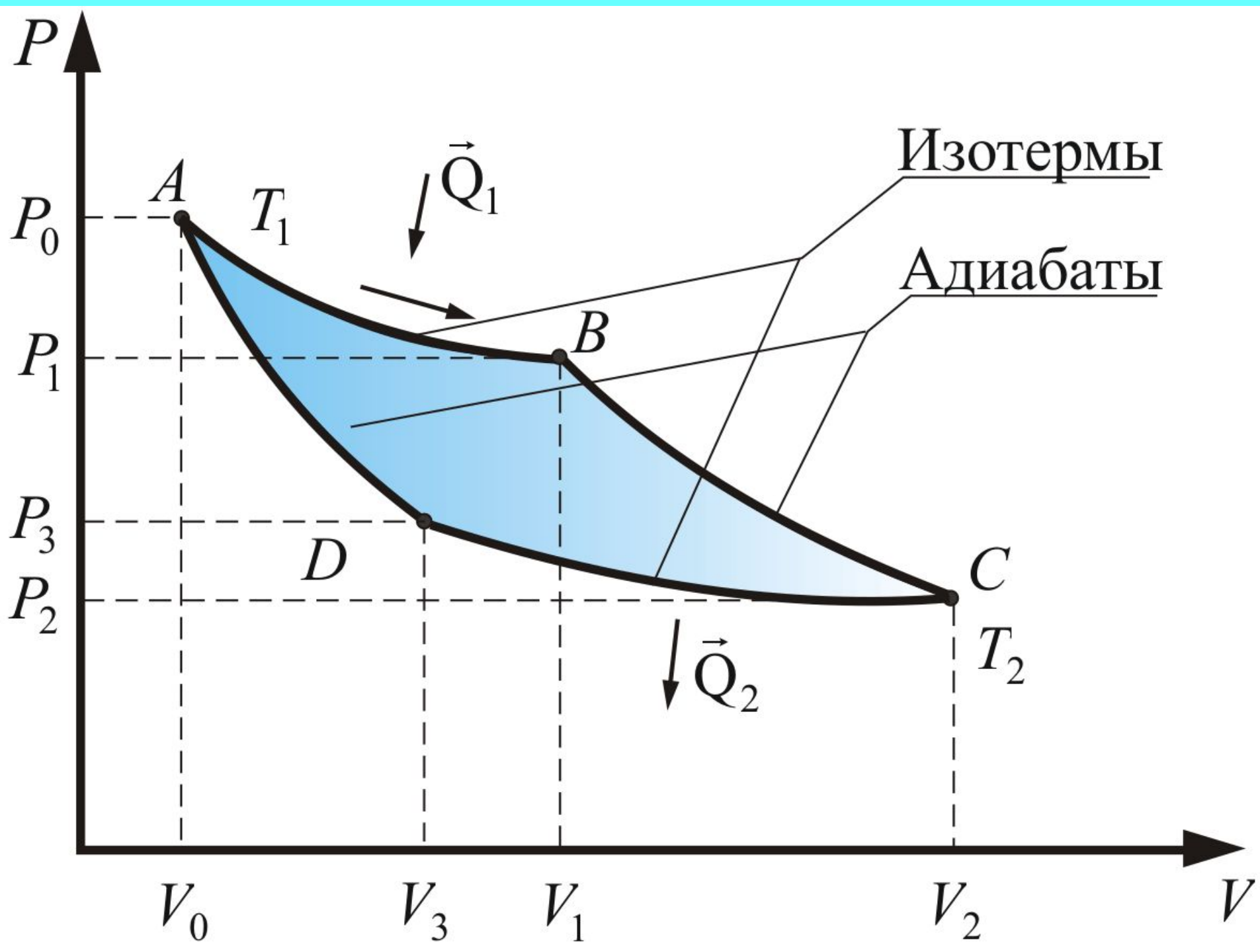
$$\frac{|Q_1|}{|T_1|} = \frac{|Q_2|}{|T_2|}$$

Отношение теплоты  $Q$  в изотермическом процессе к температуре, при которой происходила передача теплоты, называется **приведенной теплотой**  $Q'$  :

$$Q' = \frac{Q}{T} \quad (6.1.1)$$

Для подсчета приведенной теплоты в произвольном процессе необходимо разбить этот процесс на бесконечно малые участки, где  $T$  можно считать константой.

**Приведенная теплота на таком участке будет равна**  $d'Q / dT$ .



Суммируя приведенную теплоту на всех участках процесса, получим:

$$Q'_{1-2} = \int_1^2 \frac{d'Q}{T}$$

Тогда *в обратимом цикле Карно* имеем:

$$Q'_{\text{Карно}} = \int_A^B \frac{d'Q}{T_1} + \int_B^C \frac{d'Q}{T} + \int_C^D \frac{d'Q}{T_2} + \int_D^A \frac{d'Q}{T}.$$

Этот результат справедлив для любого обратимого процесса.

Таким образом, *для процесса, происходящего по замкнутому циклу*

$$\oint \frac{d'Q_{\text{обр}}}{T} = 0. \quad (6.1.2)$$

Из равенства нулю интеграла, взятого по замкнутому контуру, следует, что подынтегральное выражение

$\frac{dQ}{T}$  *есть полный дифференциал некоторой функции, которая определяется только состоянием системы и не зависит от пути, каким система пришла в это состояние.*



Это позволяет ввести новую функцию состояния  $S$ :

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (6.1.3)$$

*Функция состояния, полный дифференциал которой равен  $\frac{dQ}{T}$ , называется энтропией.*

*Энтропия  $S$  – это отношение полученной или отданной теплоты к температуре, при которой происходил этот процесс.*

Понятие **энтропии** было впервые введено **Рудольфом Клаузиусом** в 1865 г.

Для обратимых процессов изменение энтропии:

$$\Delta S_{\text{обр}} = 0, \quad \text{т.к.} \quad \oint \frac{dQ_{\text{обр}}}{T} = 0 \quad (6.1.4)$$

- это выражение называется

**равенство Клаузиуса.**



## **Клаузиус Рудольф Юлиус Эмануэль** (1822 – 1888) –

немецкий физик-теоретик, один из создателей термодинамики и кинетической теории газов. Его

работы посвящены

молекулярной физике, термодинамике, теории паровых машин, теоретической механике, математической физике. Развивая идеи Н. Карно, точно сформулировал принцип эквивалентности теплоты и работы.

В 1850 г. получил общие соотношения между теплотой и механической работой (первое начало термодинамики) и разработал идеальный термодинамический цикл паровой машины (цикл Ранкина-Клаузиуса). Ввел понятие энтропии.

## 6.2. Изменение энтропии в изопроцессах

Энтропия системы является функцией ее состояния, определенная с точностью до произвольной постоянной.

Если система совершает равновесный переход из состояния 1 в состояние 2, то изменение энтропии:

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_1^2 \frac{dU + A}{T} \quad (6.2.1)$$

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_1^2 \frac{dU + A}{T}$$

Таким образом, по этой формуле можно определить энтропию лишь с точностью до аддитивной постоянной, т.е. **начало энтропии произвольно.**

**Физический смысл имеет лишь разность энтропий.**

Исходя из этого, найдем изменения энтропии в процессах идеального газа.

Так как, 
$$dU = \frac{m}{\mu} C_V dT,$$

а 
$$dA = PdV = \frac{m}{\mu} \frac{RT}{V} dV,$$

то 
$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{m}{\mu} C_V \frac{dT}{T} + \int_1^2 \frac{m}{\mu} \frac{R}{V} dV$$

или 
$$\Delta S = \frac{m}{\mu} C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{m}{\mu} R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (6.2_{1,2})$$

*т.е. изменение энтропии  $\Delta S_{1 \rightarrow 2}$  идеального газа при переходе его из состояния 1 в состояние 2 не зависит от вида перехода  $1 \rightarrow 2$ .*

***Каждый из изопроцессов идеального газа характеризуется своим изменением энтропии, а именно:***

***изохорический:***

$$V_1 = V_2$$

$$\Delta S = \frac{m}{\mu} C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

, т.к.,



**изобарический:**

$$\Delta S = \frac{m}{\mu} C_P \ln \frac{T_2}{T_1}, P_1 = P_2,$$

**изотермический:**

$$\Delta S = \frac{m}{\mu} R \ln \frac{V_2}{V_1}, \text{ т.к. } T_1 = T_2$$

**адиабатический:**

$$dQ = 0, \quad \Delta S = 0$$

адиабатический процесс называют

**изоэнтропийным процессом**,  $S = \text{const}$

# Изменение энтропии в изопроцессах:

<b>Изохорический процесс:</b>	$\Delta S = \frac{m}{\mu} C_V \ln \frac{T_2}{T_1},$	т.к. $V_1 = V_2$
<b>Изобарический процесс:</b>	$\Delta S = \frac{m}{\mu} C_p \ln \frac{T_2}{T_1},$	т.к. $P_1 = P_2$
<b>Изотермический процесс:</b>	$\Delta S = mR \ln \frac{V_2}{V_1},$	т.к. $T_1 = T_2$
<b>Адиабатический процесс:</b>	$dQ = 0,$ изоэнтропийный процесс	то $\Delta S = 0,$

## 6.3. Поведение энтропии в процессах изменения агрегатного состояния

Рассмотрим *три агрегатных состояния: твердое, жидкое и газообразное и два перехода к ним.*

### Фазовый переход «твердое тело – жидкость»

Из школьного курса физики хорошо известны четыре факта об этом переходе.

**1.** Переход вещества из твердого состояния (фазы) в жидкое называется **плавлением**, а обратный – **кристаллизация**.

**2.** При плавлении система поглощает тепло, а при отвердевании – отдает тепло.

**3.** В процессе плавления температура системы остается постоянной до тех пор, пока вся система не расплавится эта температура называется **температурой плавления**.

**4.** Закон плавления: *количество тепла  $\partial Q$ , которое необходимо для плавления вещества массой  $dm$ , пропорционально этой массе:*

$$\partial Q = \lambda dm. \quad (6.3.1)$$

Коэффициент пропорциональности  $\lambda$  есть константа, зависящая только от вещества системы и называемая ***удельной теплотой плавления.***

Этот закон справедлив и для кристаллизации, правда, с одним отличием:  $\partial Q$  в этом случае – тепло выделяемое системой.

**В обобщенном виде закон**

**можно записать так:**

**при плавлении**

$$\partial Q = +\lambda dm,$$

**при кристаллизации**

$$\partial Q = -\lambda dm.$$

Изменение энтропии в процессе этого фазового перехода можно найти просто, если считать процесс *равновесным*. Это вполне допустимое приближение, если считать, что разность температур между системой и тем объектом, который поставляет системе тепло, не слишком велика, намного меньше температуры плавления.

*Тогда можно использовать*  
*термодинамический смысл энтропии:* с  
точки зрения термодинамики **энтропия**  
– это такая **функция состояния**  
**системы, изменение которой  $dS$  в**  
**элементарном равновесном процессе**  
**равно отношению порции тепла  $\delta Q$ ,**  
**которое система получает в этом**  
**процессе, к температуре системы  $T$ :**

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$



или

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{S_1}^{S_2} dS = \int_1^2 \frac{\partial Q}{T} \quad .$$

Подставим сюда выражение для  $\partial Q$ ,  
получим:

$$\Delta S = \pm \int_1^2 \frac{\lambda dm}{T} \quad .$$

Так как температура системы в данном фазовом переходе не меняется и равна температуре плавления, то подынтегральное выражение это величина, которая в ходе процесса не меняется, поэтому она от массы  $m$  вещества не зависит. Тогда:

$$\Delta S = \pm \lambda m / T_{\text{пл}} \quad (6.3.4)$$

$$\Delta S = \pm \lambda m / T_{\text{пл}}$$

Из этой формулы следует, что **при плавлении энтропия возрастает**, а **при кристаллизации уменьшается**.

*Физический смысл этого результата достаточно ясен:*

фазовая область молекулы в твердом теле гораздо меньше, чем в жидкости, так как в твердом теле каждой молекуле доступна только малая область пространства между соседними узлами кристаллической решетки, а в жидкости молекулы занимают всю область пространства.

Поэтому при равной температуре энтропия твердого тела меньше энтропии жидкости.

Это означает, что ***твердое тело представляет собой более упорядоченную, и менее хаотичную систему, поэтому и энтропия его меньше, чем у жидкости.***

## Фазовый переход «жидкость – газ»

Этот переход обладает всеми свойствами перехода «твердое тело – жидкость».

Существует четыре факта также знакомые из школьного курса физики.

**1:** переход вещества из жидкости в газовую фазу называется **испарением**, а обратный переход – **конденсацией**.

**2:** при испарении система поглощает тепло, при конденсации – теряет.

**3:** процессы испарения и конденсации протекают в широком диапазоне температур, но фазовым переходом они являются лишь тогда, когда процесс захватывает всю массу вещества. Это происходит при определенной температуре  $T_k$ , которая называется **температурой кипения**. Для каждого вещества температура кипения своя.

В процессе фазового перехода «жидкость – газ» температура остается постоянной и равной температуре кипения до тех пор, пока вся система не перейдет из одной фазы в другую.

**4: закон испарения:** количество тепла  $\delta Q$ , необходимое для испарения вещества массой  $dm$ , пропорционально этой массе:

$$\delta Q = r dm \quad (6.3.5)$$

Коэффициент пропорции  $r$  в этом выражении, есть константа, зависящая от вещества системы, называемая *удельной теплотой испарения*.

Этот закон справедлив и для конденсации, правда с одним отличием:  $\partial Q$  в этом случае – тепло выделяемое системой.

***Закон испарения*** можно записать в общем виде:

$$\partial Q = \pm r dm, \quad (6.3.6)$$

где знак плюс относится к испарению, а знак минус – к конденсации.



Изменение энтропии в этом процессе можно найти просто, считая процесс равновесным. И опять это вполне допустимое приближение, при условии, что разность температур между системой и «поставщиком» тепла невелика, т.е. намного меньше температуры кипения. Тогда изменение энтропии:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{S_1}^{S_2} dS = \int_1^2 \partial Q / T = \pm \int_1^2 r dm = \pm rm / T_k$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \pm rm/T_k$$

Из формулы следует, что **при испарении энтропия возрастает, а при конденсации уменьшается.**

Физический смысл этого результата состоит в различии фазовой области молекулы в жидкости и газе. Хотя в жидкости и газе каждой молекуле доступна вся область пространства, занятая системой, но сама эта область для жидкости существенно меньше, чем для газа. В жидкости силы притяжения между молекулами удерживают на определенном расстоянии друг от друга, поэтому каждая молекула хотя и имеет возможность свободно мигрировать по области пространства,

занятой жидкостью, но не имеет возможности «оторваться от коллектива» остальных молекул: стоит ей оторваться от одной молекулы, как тут же притягивается другая. Поэтому **объем жидкости зависит от её количества** и никак не связан с объемом сосуда.

Молекулы газа ведут себя иначе. У них гораздо больше свободы, среднее расстояние между ними таково, что силы притяжения очень малы, и молекулы «замечают друг друга» лишь при столкновениях. В результате **газ всегда занимает весь объем сосуда.**

Поэтому при равных температурах фазовая область молекул газа значительно больше фазовой области молекул жидкости, и энтропия газа больше энтропии жидкости. **Газ, по сравнению с жидкостью, гораздо менее упорядоченная, более хаотичная система и энтропия газа больше энтропии жидкости.**

## 6.4. Изменения энтропии при обратимых и необратимых процессах

Итак, *энтропия* – отношение полученной или отданной системой теплоты в обратимом процессе, к температуре, при которой происходит эта передача.

$$S = \int dQ_{\text{обр}} / T$$

***Энтропия – величина аддитивная***, т.е. она равна сумме энтропий всех тел входящих в систему:

$$S = \sum S_i$$

## Обратимый цикл Карно

Из п. 5.2 мы знаем, что, в тепловой машине, работающей по принципу Карно, имеются три тела: холодильник, нагреватель, рабочее тело (газ).

*Изменение энтропии газа  $\Delta S_{\text{газа}} = 0$ ,  
так как газ возвращается в исходное  
состояние.*



Изменение энтропии нагревателя:

$$\Delta S_{\text{нагр}} = \frac{-Q_1}{T_1} \quad (6.4.1)$$

Для холодильника:

$$\Delta S_{\text{хол}} = \frac{Q_2}{T_2}, \quad (6.4.2)$$

А т.к.

$$\frac{-Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2};$$

то

$$\Delta S_{\text{ц.К.}} = \Delta S_{\text{нагр}} - \Delta S_{\text{хол}} = \frac{-Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0,$$

т.е.

$$\Delta S_{\text{ц.К.}} = 0$$

или

$$\oint \frac{dQ_{\text{обр}}}{T} = 0, \quad (6.4.3)$$

т.е. ***S – константа.***

Это выражение называют ***равенство Клаузиуса.***

## Необратимый цикл

Мы знаем, что  $\eta_{\text{обр}} > \eta_{\text{необр}}$ , т.е.,

$$1 - \frac{Q_2}{Q_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (6.4.4)$$

Отсюда  $\left| \frac{Q_2}{T_2} \right| > \left| \frac{Q_1}{T_1} \right|$ , тогда

$$\Delta S_{\text{необр}} = \Delta S_{\text{нагр}} + \Delta S_{\text{хол}} = \frac{-Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} > 0$$

Таким образом

$$\oint \frac{dQ}{T} > 0$$

или

$$\Delta S_{\text{необр}} > 0 \quad (6.4.5)$$

Это ***неравенство Клаузиуса.***

***При любом необратимом процессе в замкнутой системе энтропия возрастает ( $dS > 0$ ).***

Таким образом, для *произвольного процесса*,

$$\partial S \geq \frac{\partial Q}{T}, \quad (6.4.6)$$

где, *знак равенства – для обратимого процесса; знак больше – для необратимого.*

Тогда для *замкнутой системы*

$$dS \geq 0 \quad (6.4.7)$$

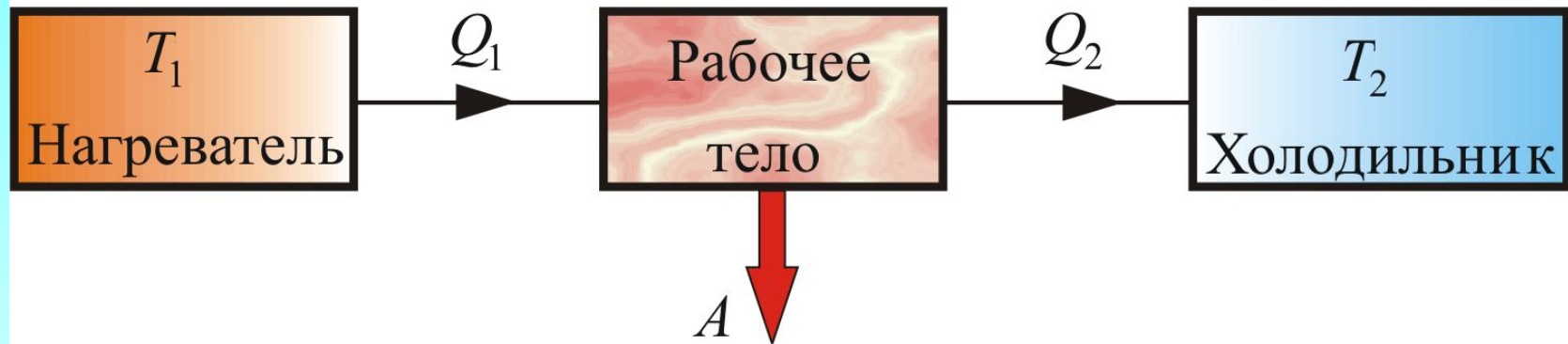
*– математическая запись второго начала термодинамики.*

## 6.5. Второе начало термодинамики

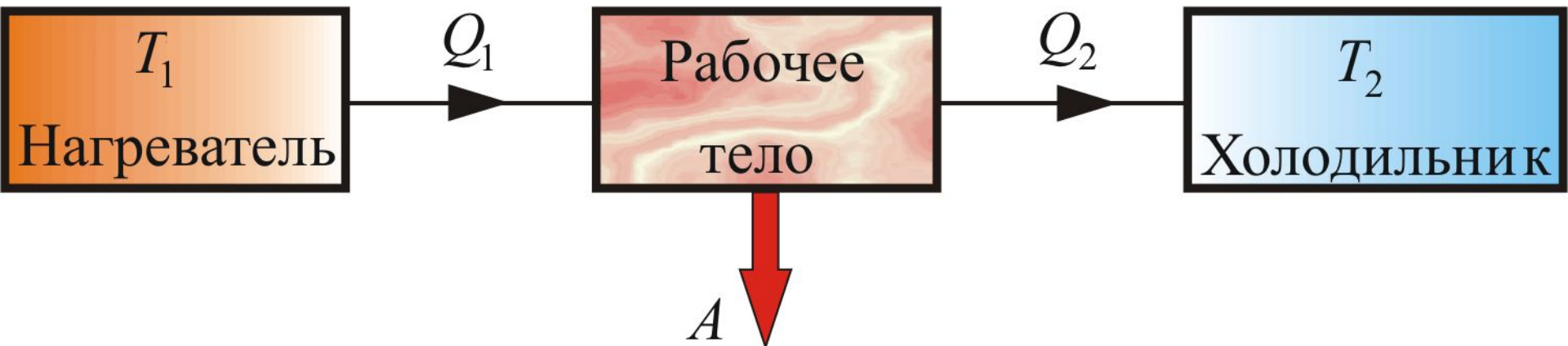
*Термодинамика*, это наука о тепловых процессах, о превращении тепловой энергии. Для описания термодинамических процессов первого начала термодинамики недостаточно. Выражая общий закон сохранения и превращения энергии, **первое начало не позволяет определить направление протекания процессов.**

Исторически второе начало термодинамики возникло из анализа работы тепловых двигателей.

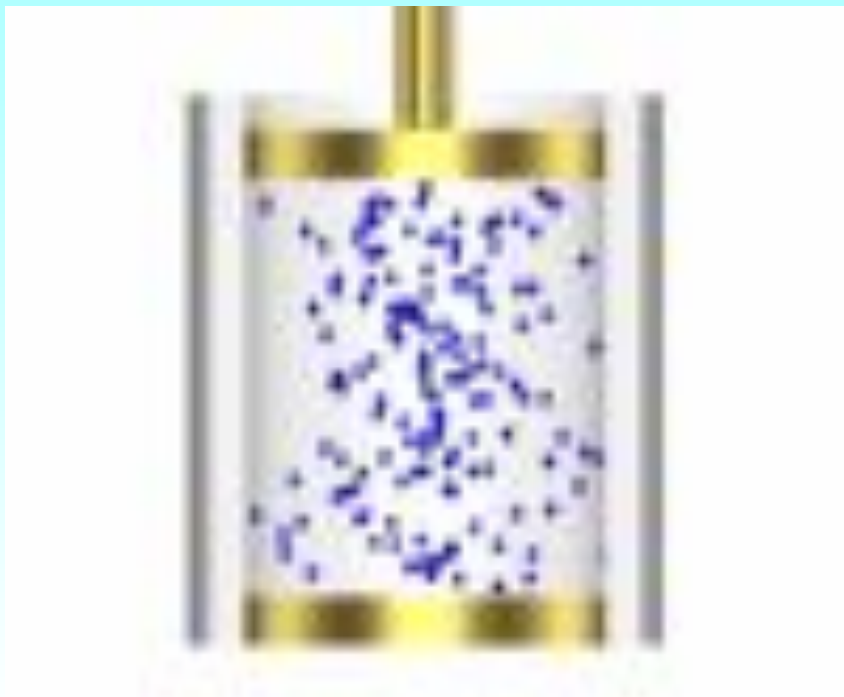
Рассмотрим схему теплового двигателя.



От термостата с более высокой температурой  $T_1$ , называемого *нагревателем* за цикл отнимается количество теплоты  $Q_1$ , а термостату с более низкой температурой  $T_2$ , называемому *холодильником* за цикл передается количество теплоты  $Q_2$  и совершается работа  $A = Q_1 - Q_2$ .



$$A = Q_1 - Q_2.$$



$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$



Чтобы термический коэффициент полезного действия теплового двигателя был  $\eta = 1$ , должно быть выполнено условие  $Q_2 = 0$  т.е. тепловой двигатель должен иметь один источник теплоты, а это *невозможно*.

Н. Карно в 1824 г. доказал, что *для работы теплового двигателя необходимо не менее двух источников теплоты* с различными температурами.

*Невозможность создания вечного двигателя второго рода подтверждается вторым началом термодинамики:*

1. Невозможен процесс, единственным результатом которого является превращение **всей теплоты**, полученной от нагревателя в эквивалентную ей работу (формулировка Кельвина)

2. Невозможен **вечный двигатель второго рода** (формулировка Томпсона-Планка).

3. Невозможен процесс, единственным результатом которого является передача энергии **от холодного тела к горячему** (формулировка Клаузиуса).

**Математической формулировкой второго начала** является выражение

$$dS \geq 0$$

**Энтропия замкнутой системы при любых происходивших в ней процессах не может убывать (или увеличивается или остается неизменной).**

*При обратимом процессе*

$$dQ = TdS \quad (6.5.1)$$

*При необратимом процессе*, как доказал

Клаузиус

$$dS > dQ / T \quad (6.5.2)$$

– изменение энтропии больше приведенной теплоты.

Тогда тогда эти выражения можно объединить:

$$dQ \leq TdS \quad (6.5.3)$$

*Первое и второе начала термодинамики  
в объединенной форме имеют вид:*

$$TdS \geq dU + dA. \quad (6.5.4)$$

## 6.6. Свободная и связанная энергии

Как следует *из первого и второго начала термодинамики в объединенной форме* в обратимом процессе:

$$d' A = -(dU - TdS)$$

Это равенство можно переписать в виде

$$d' A = -d(U - TS) - SdT .$$

Обозначим,  $U - TS = F$  где  $F$  – разность двух функций состояний, поэтому сама является также функцией состояния. Ее назвали *свободной энергией*.

Тогда 
$$d'A = -(dF + SdT) \quad (6.6.1)$$

Если тело совершает обратимый изотермический процесс, то  $dT = 0$

$$d'A = -dF = -\int_1^2 dF = -(F_2 - F_1) = F_2 - F_1,$$

$$A_{\text{ИЗОТ}} = F_1 - F_2$$

следовательно **свободная энергия есть та работа, которую могло бы совершить тело в обратимом изотермическом процессе** или, **свободная энергия – есть максимальная возможная работа, которую может совершить система, обладая каким-то запасом внутренней энергии.**



**Внутренняя энергия системы  $U$**  равна сумме свободной ( $F$ ) и связанной энергии ( $TS$ ):

$$U = F + TS$$

**Связанная энергия** – та часть внутренней энергии, которая не может быть превращена в работу – **это обесцененная часть внутренней энергии.**

При одной и той же температуре, связанная энергия тем больше, чем больше энтропия.

Таким образом, **энтропия системы есть мера обесцененности ее энергии** (т.е. мера той энергии, которая не может быть превращена в работу).

В термодинамике есть еще понятие –  
*энергетическая потеря в  
изолированной системе*

$$\Pi = T_{\text{МИН}} \Delta S \quad (6.6.3)$$

При любом необратимом процессе **энтропия увеличивается** до того, пока не прекратятся какие-либо процессы, т.е. пока не станет  $F = 0$ .

Это произойдет, при достижении **замкнутой системы** равновесного состояния, т.е. когда все параметры состояния системы ( $P$ ,  $T$ ) во всех точках системы станут одинаковыми. Вывести систему из этого равновесного состояния можно только затратив энергию из вне.

На основании этих рассуждений **Клаузиус** в 1867 г. **выдвинул гипотезу о тепловой смерти Вселенной.**

## 6.7. Статистический смысл энтропии

Посмотрим на энтропию с другой стороны.

*Макросостояние* — это состояние вещества, характеризующее его термодинамическими параметрами.

*Состояние же системы, характеризующее состояние каждой входящей в систему молекулы, называют микросостоянием.*

Так как молекулы движутся хаотически, то имеется много микросостояний, соответствующих одному макросостоянию.

Обозначим  $W$  — число микросостояний соответствующее данному макросостоянию (как правило  $W \gg 1$ ).

*Термодинамической вероятностью* или *статистическим весом* макросостояния  $W$  — называется число микросостояний, осуществляющих данное макросостояние (или число перестановок одноименных элементов, при которых сохраняется данное макросостояние).

*Термодинамическая вероятность  $W$  — максимальна, когда система находится в равновесном состоянии.*

**В состоянии равновесия в термодинамике и вероятность максимальна и энтропия максимальна.**

Из этого можно сделать вывод, что между ними существует связь. **Но!!!**

**Энтропия  $S$  – аддитивная величина:**

$$S = \sum_{i=1}^n S_i, \text{ т.е. она равна сумме}$$

**энтропий тел, входящих в систему.**

А вероятность сложного события, есть произведение вероятностей

$$W = W_1 W_2$$

где  $W_1$  – первое состояние;  $W_2$  – второе состояние.

**Аддитивной величиной является логарифм  $W$ :**

$$\ln W = \ln W_1 + \ln W_2 = \dots = \sum_{i=1}^n \ln W_i$$

термодинамическая вероятность или статистический вес.



**Больцман** предложил, что

$$S = k \ln W, \quad (6.7.1)$$

где  $k$  – коэффициент Больцмана.

С этой точки зрения **энтропия** **выступает, как мера беспорядочности, хаотичности состояния.**

Например, в ящике черные и белые шары. Они порознь, есть порядок и  $W$  невелика. После встряхивания – шары перемещаются и  $W$  – увеличивается и энтропия.

И сколько бы не встряхивать потом ящик, никогда черные шары не соберутся у одной стенки, а белые у другой, хотя эта вероятность не равна нулю.

Связь между  $S$  и  $W$  позволяет  
несколько иначе сформулировать  
***второе начало***  
***термодинамики:***

**наиболее вероятным**  
**изменением энтропии является**  
**ее возрастание.**

**Энтропия** – вероятностная статистическая величина.

Утверждение о возрастании энтропии потеряло свою категоричность.

Её увеличение вероятно, но не исключаются флуктуации.

До этих рассуждений *Клаузиус* в 1867 г. *выдвинул гипотезу о тепловой смерти Вселенной* (о ней сказано ранее).

*Л. Больцман* один из первых опроверг эту гипотезу и показал, что закон возрастания энтропии – статистический закон, т.е. *возможны отклонения.*

Российские физики Я.Б. Зельдович и И.Д. Новиков, так же опровергли эту теорию, и показали, что Р. Клаузиус не учел, что Вселенная не стационарна и в будущем не перейдет к одному состоянию, так как она эволюционирует, остается не статичной.

*Энтропия системы – максимальна, при достижении замкнутой системой равновесного состояния.*

## 6.8. Третье начало термодинамики

*Недостатки первого и второго начал термодинамики в том, что они не позволяют определить значение энтропии при абсолютном нуле  $T = 0^\circ \text{K}$ .*

На основании обобщения экспериментальных исследований свойств различных веществ при сверхнизких температурах был установлен закон, устранивший указанный недостаток. Сформулировал его в 1906 г. Нернст и называется он третьим началом термодинамики, или теоремой Нернста.



**Нернст Вальтер Фридрих  
Герман** (1864 – 1941) –

немецкий физик и физико-  
ИК,

один из основоположников  
физической химии. Работы в

области термодинамики, физики низких температур, физической химии. Высказал утверждение, что энтропия химически однородного твердого или жидкого тела при абсолютном нуле равна нулю (теорема Нернста). Предсказал эффект «вырождения» газа.

Согласно Нернсту, *изменение энтропии  $\Delta S$  стремится к нулю при любых обратимых изотермических процессах, совершаемых между двумя равновесными состояниями при температурах, приближающихся к абсолютному нулю*

$$(\Delta S \rightarrow 0 \text{ при } T \rightarrow 0).$$

Нернст сформулировал теорему для изолированных систем, а затем М. Планк распространил ее на случай любых систем, находящихся в термодинамическом равновесии.

Как первое и второе начала термодинамики, **теорема Нернста** может рассматриваться как результат обобщения опытных фактов, поэтому ее часто называют ***третьим началом термодинамики:***

***энтропия любой равновесной системы при абсолютном нуле температуры может быть равна нулю.***



Отсюда следует, что при  $T \rightarrow 0$  интеграл

$$\int_{T_0}^T \frac{dQ}{T}$$

сходится на нижнем пределе, т.е. имеет конечное значение  $S(0) = \text{const}$  или  $S(0) = 0$ , причем равенство нулю рассматривается как наиболее вероятное. А нулевое значение энтропии (меры беспорядка) соответствует отсутствию теплового движения при абсолютном нуле.

При  $T = 0$ , внутренняя энергия и тепловая функция системы прекращают зависеть от температуры, кроме того, используя метод термодинамических функций, можно показать, что при  $T = 0$ , от температуры независит коэффициент объемного расширения, термический коэффициент давления и другие параметры системы.

Согласно классическим представлениям при абсолютном нуле, возможно непрерывное множество микросостояний системы.

Объяснение теоремы Нернста можно дать только на основании квантовомеханических представлений.

**Третье начало термодинамики**  
иногда формулируют следующим образом:

**при абсолютном нуле температуры любые изменения термодинамической системы происходят без изменения энтропии:**  $\Delta S_{T=0} = 0,$

т.е.  $S_{T=0} = \text{const}$

или

$S_{T=0} = 0.$

**Принцип Нернста** был развит Планком, предположившим, что **при абсолютном нуле температуры энергия системы минимальна** (но не равна нулю).

Тогда можно считать, что **при абсолютном нуле система имеет одно квантовое состояние:**

$$S_{T=0} = 0,$$

$S = k \ln W$ , а  $W = 1$ , то

$$S_{T=0} = k \ln 1 = 0$$

значит термодинамическая вероятность  $W$  при  $T = 0^\circ$  должна быть равна единице, что **недостижимо**  
(**принцип недостижимости абсолютного нуля температуры**)

Следствием Третьего начала является то что, невозможно охладить тело до абсолютного нуля (*принцип недостижимости абсолютного нуля температуры*).

Иначе был бы возможен вечный двигатель II рода (какой это двигатель?)