ПОЛИТЕХ
Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

Лекция 18. Второе начало термодинамики. Энтропия.

1. Различные формулировки основного постулата, выражающего второе начало термодинамики.
2. Неравенство Клаузиуса.
3. Энтропия.
4. Закон возрастания энтропии.
5. Теорема Нернста.

1. **Различные формулировки основного постулата, выражающего второе начало термодинамики.**

В XIX веке была надежда изобрести машину, которая бы отбирала тепловую энергию из окружающей среды и *всю* ее превращала в работу. Устройство, превращающее все полученное тепло в механическую работу, или, что, по существу, то же, осуществляющее передачу тепла от холодного тела к горячему без затрат внешней работы, получило название *вечного двигателя второго рода.*

Сади Карно (1796-1832), Рудольф Клаузиус (1822-1888), Вильям Томсон (лорд Кельвин, 1824-1907) установили *второе начало термодинамики*: невозможность *самопроизвольного* превращения тепла в работу, или, иначе, невозможность вечного двигателя второго рода.

Формулировка Томсона-Планка.

Формулировка В. Томсона: Невозможен *круговой процесс*, единственным результатом которого было бы производство работы за счет охлаждения теплового резервуара.

Если конкретизировать вид внешней работы, можно видоизменить формулировку постулата.

Формулировка М. Планка: Невозможно построить *периодически действующую* тепловую машину, единственным результатом работы которой было бы поднятие груза за счет охлаждения теплового резервуара.

Тепловым резервуаром называют тело или систему тел, находящуюся в состоянии теплового равновесия и обладающую запасом внутренней энергии. Тепловой резервуар не совершает макроскопической работы, а может передавать свою внутреннюю энергию другому телу или системе тел. Тело (система тел), производящее работу за счет внутренней энергии теплового резервуара, называется *рабочим телом*. Охлаждение теплового *резервуара* следует понимать, как *уменьшение запаса его внутренней энергии*.

Принципиально важным в формулировке Планка является указание на *периодичность* действия машины, точно так же как в формулировке Томсона существенно, что процесс должен быть *круговым*. Действительно, например, в процессе изотермического расширения идеального газа теплота, заимствованная у теплового резервуара, может полностью переходить в макроскопическую работу ($\Delta Q = A$, т.к.$\Delta U = 0$), что не противоречит постулату второго начала. Однако, невозможно, *не производя никаких изменений во всех остальных телах*, полностью преобразовать всю полученную из резервуара теплоту ΔQ исключительно в макроскопическую работу A, *совершая круговой процесс*.

Формулировка Планка отличается от формулировки Томсона лишь по форме. Поэтому для удобства *называют процессом Томсона-Планка, воображаемый круговой процесс, единственным результатом которого является производство работы за счет охлаждения теплового резервуара.* Тогда постулат второго начала термодинамики сводится к утверждению, что *процесс Томсона-Планка невозможен*.

<u>Формулировка Клаузиуса</u>.

Теплота не может <u>самопроизвольно</u> переходить от тела, менее нагретого, к телу более нагретому.

Под теплотой здесь надо понимать внутреннюю энергию тела.

Постулат, сформулированный Клаузиусом, не исключает принципиальной возможности передачи тепла от холодного тела к горячему. Он утверждает, что *невозможно каким бы то ни было способом* целиком передать забранную у менее нагретого тела теплоту и передать её более нагретому, *не произведя в природе или во всех остальных телах никаких изменений*. Именно в этом и состоит смысл слова «*самопроизвольно*», употребленного в формулировке Клаузиуса. Любой воображаемый процесс, в котором осуществляется такая передача тепла, называется *процессом Клаузиуса*. Т. о., постулат утверждает, что *процесс Клаузиуса невозможен*.

Если допустить сопутствующие процессы в окружающих телах, то передача теплоты от менее нагретого тела к более нагретому становится возможной. Такие процессы называются *компенсирующими процессами*, или *компенсациями*. Для примера можно обратиться к обычному бытовому холодильнику. Принцип его работы не противоречит постулату Клаузиуса, поскольку переход теплоты от менее к более нагретому телу происходит не самопроизвольно, а сопровождается работой электродвигателя.

Невозможен самопроизвольный (происходящий без изменения в окружающих телах) переход тепла от менее нагретого к более нагретому телу.

Эквивалентность формулировок второго начала термодинамики Томсона-Планка и Клаузиуса.

Из невозможности процесса Томсона-Планка следует невозможность процесса Клаузиуса.

Проведем доказательство методом от противного. Пусть процесс Томсона-Планка невозможен, а процесс Клаузиуса возможен. Проведем круговой процесс, в котором тепловая машина получит от нагревателя теплоту ΔQ_1, передаст холодильнику теплотуΔQ_2 и совершит положительную работу $A = \Delta Q_1 - \Delta Q_2$. Затем с помощью процесса Клаузиуса теплоту ΔQ_2 отнимем у холодильника и вернем нагревателю. Тогда получится круговой процесс, единственным результатом которого является производство работы A за счет эквивалентного ей количества теплоты $\Delta Q_1 - \Delta Q_2$, полученного от нагревателя. Никаких других изменений в окружающей среде не произойдет. Т. о., будет проведен процесс Томсона-Планка, который по предположению невозможен. Полученное противоречие и доказывает наше утверждение.

Соответственно, из невозможности процесса Клаузиуса вытекает невозможность процесс Томсона-Планка.

Предположим, что процесс Томсона-Планка возможен. Тогда, используя этот круговой процесс, отнимем от менее нагретого тела теплоту ΔQ и за счет этой теплоты произведем механическую работу, подняв груз. Затем энергию поднятого груза используем для нагревания (например, путем трения) более нагретого тела. В результате теплота ΔQ от менее нагретого перейдет к более нагретому телу, причем никаких других изменений в окружающих телах не произойдет. Но это есть процесс Клаузиуса, который по предположению невозможен. Это противоречие и доказывает высказанное утверждение. При доказательстве был использован не только постулат Клаузиуса, но и утверждение, что потенциальная энергия поднятого груза может быть целиком превращена в теплоту. Это утверждение является следствием опыта. Согласно первому началу количество полученной теплоты точно равно потерянной потенциальной энергии груза.

Т. о*., постулаты Томсона-Планка и Клаузиуса эквивалентны*.

2. Неравенство Клаузиуса.

Рассмотрим произвольную термодинамическую систему, которая может обмениваться теплом с двумя тепловыми резервуарами температуры T_1 и T_2 которых поддерживаются постоянными.

Отвлечемся от понятий «нагреватель» и «холодильник» и поступим следующим образом. Будем считать количество теплоты, полученное системой (отданное резервуаром), положительным, а отданное системой (полученное резервуаром) – отрицательным. При таком подходе окончательный результат формулируется симметрично относительно обоих резервуаров.

Пусть наша система совершила произвольный круговой процесс (обратимый или необратимый), в котором она получила количество теплоты ΔQ_1 от одного резервуара и ΔQ_2 от второго резервуара. Поскольку система вернулась в исходное состояние, полное количество теплоты $\Delta Q_1 + \Delta Q_1$, полученное ею, будет равно работе, которую произвела система.

После завершения системой кругового процесса подключим к этим же резервуарам машину Карно, *теплоизолировав с этого момента нашу систему.* Теперь один и второй резервуары могут обмениваться теплом только с машиной Карно.

Пусть машина Карно совершила круговой процесс, в ходе которого она заимствовала теплоту $\Delta Q_1'$ от одного резервуара и теплоту $\Delta Q_2'$ от другого.

По определению

$$\eta = 1 + \frac{\Delta Q_2'}{\Delta Q_1'} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \tag{18.1}$$

Или

$$\frac{\Delta Q_1'}{T_1} + \frac{\Delta Q_2'}{T_2} = 0 \tag{18.2}$$

Объединим нашу систему и машину Карно в одну сложную систему. Циклы, последовательно совершенные системой и машиной Карно, объединим в один общий круговой процесс.

В этом процессе сложная система

1. получила от одного резервуара теплоту $\Delta Q_1 + \Delta Q_1'$;
2. получила от другого резервуара теплоту $\Delta Q_2 + \Delta Q_2'$;
3. совершила работу $A = \Delta Q_1 + \Delta Q_1' + \Delta Q_2 + \Delta Q_2'$.

Машина Карно обратима, поэтому может работать как двигатель и как холодильник. Кроме того, изотерма цикла Карно, а, следовательно, и работа могут быть сделаны сколь угодно малыми. С другой стороны, машина Карно может совершать много одинаковых циклов. Поэтому машина Карно позволяет получать как положительную, так и отрицательную работу любой наперед заданной величины. Т. о., всегда можно достичь, чтобы одна из величин $\Delta Q_1'$ или $\Delta Q_2'$ приняла заданное, положительное или отрицательное, значение.

Дальнейшие рассуждения будем основывать на постулате Томсона-Планка.

Подберем, используя возможности машины Карно, $\Delta Q_1'$так, чтобы получилось

$$-\Delta Q_1 = \Delta Q_1' \tag{18.3}$$

Тогда из (18.2) получим

$$\Delta Q_2' = -\frac{T_2}{T_1}\Delta Q_1' = T_2 \frac{\Delta Q_1}{T_1} \tag{18.4}$$

Понятно, что при условии (18.3) в результате кругового процесса состояние одного резервуара не изменится, а другой тепловой резервуар отдаст количество теплоты, равное

$$\Delta Q_2 + \Delta Q_2' = \Delta Q_2 + T_2 \frac{\Delta Q_1}{T_1} = T_2 \left(\frac{\Delta Q_1}{T_1} + \frac{\Delta Q_2}{T_2} \right) \qquad (18.5)$$

За счет этого тепла производится эквивалентная работа

$$A = \Delta Q_2 + \Delta Q_2' \qquad (18.6)$$

Если предположить, что произведенная работа положительна, то получим процесс Томсона-Планка, поскольку единственным результатом является получение работы за счет теплоты, взятой от одного источника, что невозможно. Поэтому должно быть $A \leq 0$. Поскольку температура, измеренная по абсолютной шкале, является существенно положительной величиной, то приходим к выражению

$$\frac{\Delta Q_1}{T_1} + \frac{\Delta Q_2}{T_2} \leq 0 \qquad (18.7)$$

Т. о., мы получили частный случай *неравенства Клаузиуса*.

Вторая теорема Карно.

Вернемся в этом параграфе к первоначальному разделению тепловых машин на нагреватель с температурой T_1 и холодильник T_2. Количество теплоты ΔQ_2, отдаваемое холодильнику, будем, как и прежде, считать положительным. При таком подходе выражение (18.7) принимает вид

$$\frac{\Delta Q_1}{T_1} - \frac{\Delta Q_2}{T_2} \leq 0 \qquad (18.8)$$

Отсюда легко получить

$$\frac{\Delta Q_1 - \Delta Q_2}{\Delta Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1} \qquad (18.9)$$

Коэффициент полезного действия всякой тепловой машины не может превосходить коэффициент полезного действия идеальной машины, работающей по циклу Карно с теми же температурами холодильника и нагревателя.

Т. о., мы доказали вторую теорему, принадлежащую Карно, которая позволяет оценить верхний предел КПД тепловой машины.

Неравенство Клаузиуса (общий вид).

Чтобы получить фундаментальное соотношение, называемое неравенством Клаузиуса в общем виде, рассматривают совершаемый термодинамической системой круговой процесс (обратимый или необратимый), в ходе которого она заимствует у произвольного числа независимых тепловых резервуаров количества теплоты $\Delta Q_1, \Delta Q_2, \dots \Delta Q_i, \dots \Delta Q_n$, за счет чего производит эквивалентную работу $\Delta Q_1 + \Delta Q_2 + \cdots + \Delta Q_i + \cdots + \Delta Q_n$.

Далее систему теплоизолируют и для обеспечения необходимого теплового баланса привлекают n машин Карно, совершающих круговой процесс, и вспомогательный тепловой резервуар, настолько большой, чтобы в процессе теплообмена его температура не менялась.

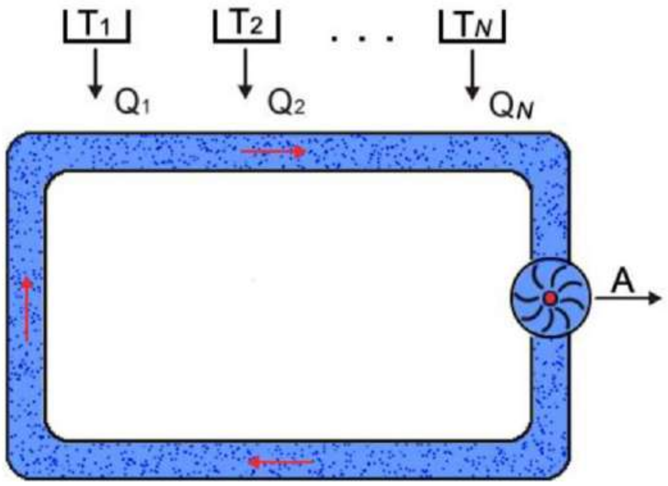

Рис.18.1 Схема тепловой машины с большим числом нагревателей и холодильников [4]

Схема такой установки показана на рисунке 18.1.

Основываясь на приведенной схеме, и, например, постулате Томсона-Планка, приходят к неравенству, имеющему следующий вид

$$\sum_{i=1}^{n} \frac{\Delta Q_i}{T_i} \leq 0 \qquad (18.10)$$

Для того, чтобы придать фундаментальность неравенству (18.10), т.е. обосновать его применимость к произвольной термодинамической системе, совершающей круговой процесс, проведем поэтапно следующие рассуждения.

1. Вспомогательные приспособления – машины Карно и тепловой резервуар - использовались только для построения схемы доказательства и были привлечены уже после того, как круговой процесс в термодинамической системе уже произошел. Поэтому их наличие не может отразиться на справедливости полученного соотношения (18.10).

2. Предполагалось, что резервуары не обмениваются теплотой между собой. В действительности такой теплообмен не играет роли, т.е. неравенство (18.10) остается справедливым и при его наличии, а при необходимости всегда можно ввести адиабатические перегородки, исключающие указанный теплообмен.

3. Предполагалось, что тепловые резервуары достаточно (в пределе, бесконечно) велики, чтобы отбор у них тепла не влиял на температуру резервуаров, которая должна оставаться постоянной.

В общем случае резервуары должны быть конечными, а их температуры могут произвольно меняться во времени. Формально этот случай сводится к рассмотренному следующим образом.

Разобьем процесс теплообмена, в результате которого один из резервуаров отдает системе теплоту ΔQ_i на сколь угодно большое число N бесконечно малых процессов, в которых от резервуара систему передается бесконечно малое количество теплоты δQ_i при постоянной для каждого из этих процессов температуре. Смысл такой операции в следующем. Один большой резервуар с переменной температурой эквивалентен N последовательно включаемым резервуарам с разными, но постоянными температурами, отдающими в свою очередь системе теплоту δQ_i и остающимися все остальное время теплоизолированными.

4. Такой подход позволяет при окончательной формулировке неравенства Клаузиуса пользоваться представлением о теплообмене системы *с окружающей средой*, не вводя в рассмотрение тепловые резервуары. При этом температура окружающей среды может меняться как во времени, так и в пространстве.

Итак, фундаментальное соотношение, называемое *неравенством Клаузиуса*, имеет вид:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \qquad (18.11)$$

Равенство Клаузиуса.

Пусть круговой процесс, совершаемый системой, – квазистатический. Для него справедливо неравенство Клаузиуса (18.11).

Под температурой T для такого процесса мы можем понимать температуру самой системы, поскольку температуры системы и среды одинаковы.

Т.к. квазистатический процесс обратим в узком смысле, то мы можем провести тот же процесс *по тому же пути*, но в противоположном направлении.

Для обратного процесса также справедливо неравенство Клаузиуса

$$\oint \frac{\delta Q'}{T} \leq 0 \qquad (18.12)$$

δQ и $\delta Q'$ – элементарные количества теплоты, получаемые системой на отдельных участках прямого и обратного процессов, соответственно. Поскольку система проходит в обоих случаях через одни и те же равновесные состояния, то $\delta Q' = \delta Q$, и выражение (18.12) приводится к виду:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \geq 0 \qquad (18.13)$$

Выражения (18.11) и (18.13) совместимы только в том случае, если взят знак равенства.

Т. о., для *квазистатического процесса неравенство Клаузиуса переходит в равенство*:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \qquad (18.14)$$

3.Энтропия.

Допустим, что система может переходить из начального состояния *1* в конечное состояние *2* несколькими путями, причем каждый из них представляет собой квазистатический процесс.

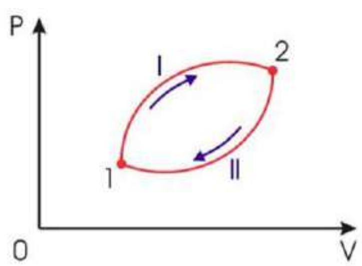

Рис.18.2. Обратимый круговой термодинамический процесс [4]

Пусть система переходит из состояния *1* в состояние *2* и возвращается в состояние *1*, участвуя в квазистатических процессах *I* и *II*. Объединим эти процессы в один квазистатический круговой процесс *1I2II1* и применим к нему равенство Клаузиуса:

$$\int\limits_{\substack{1\to2\\I}} \frac{\delta Q}{T} + \int\limits_{\substack{2\to1\\II}} \frac{\delta Q}{T} = 0$$

или, в силу обратимости квазистатического процесса в узком смысле,

$$\int\limits_{\substack{1\to2\\I}} \frac{\delta Q}{T} - \int\limits_{\substack{1\to2\\II}} \frac{\delta Q}{T} = 0$$

Т. о,

$$\int\limits_{\substack{1\to2\\I}} \frac{\delta Q}{T} = \int\limits_{\substack{1\to2\\II}} \frac{\delta Q}{T} \tag{18.15}$$

Отношение количества теплоты, полученного системой при данной температуре, к значению этой температуры называется *приведенным количеством теплоты*. Тогда величина $\frac{\delta Q}{T}$ есть *элементарное приведенное количество теплоты*, полученное в бесконечно малом процессе, а интеграл $\int \frac{\delta Q}{T}$ - приведенное количество теплоты, полученное системой в конечном процессе.

Используя такую терминологию, равенству Клаузиуса (18.15) можно дать следующее определение.

Приведенное количество теплоты, полученное системой при любом квазистатическом круговом процессе, равно нулю.

Или эквивалентное ему.

Приведенное количество теплоты, квазистатически полученное системой, не зависит от пути перехода, а определяется лишь начальным и конечным состояниями системы.

Пояснить физический смысл понятия «приведенное количество теплоты» можно, рассматривая передачу одного и того же количества теплоты при разных температурах. Тепло, переданное газу и вызвавшее повышение его температуры, например, от *1К* до *2К*, приведет к весьма заметной активизации беспорядочного теплового движения молекул газа, в то время как количество теплоты, вызвавшее повышение температуры газа от *100К* до *101К*, практически не окажет влияния на тепловое движение молекул.

Т. о., приведенное количество теплоты показывает «ценность» полученного тепла, учитывая температуру системы, при которой оно было получено.

Мы получили весьма важный результат. Равенство Клаузиуса, интерпретированное таким образом, позволяет ввести *новую функцию состояния*, которая получила название «энтропия» (от греческого entropia – поворот, превращение).

Энтропия системы есть функция её состояния, определенная с точностью до произвольной постоянной.

Разность энтропий системы в двух равновесных состояниях 2 и 1, по определению, равна приведенному количеству теплоты, которое надо сообщить системе, чтобы перевести её из состояния 1 в состояние 2 по любому квазистатическому пути.

Обозначив энтропии системы в состояниях 1 и 2 через S_1 и S_2, по определению, можем записать

$$S_2 - S_1 = \int\limits_{1\to 2} \frac{\delta Q}{T} \tag{18.16}$$

С произвольной постоянной в определении энтропии дело обстоит так же, как и при определении потенциальной энергии системы. Физический смысл имеет не сама энтропия, а разность энтропий в рассматриваемых состояниях. При необходимости за нуль можно принять значение энтропии в каком-либо наперед заданном термодинамически равновесном состоянии. Тогда энтропия в любом равновесном состоянии системы примет однозначно определенное значение.

Итак,

$$S = \int \frac{\delta Q}{T} \tag{18.17}$$

где интеграл берется для произвольного квазистатического процесса, переводящего систему в рассматриваемое состояние из другого состояния, условно принятого за начальное.

Для дифференциала функции S имеем

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \tag{18.18}$$

Уже неоднократно отмечалось, что δQ не является дифференциалом функции. В то же время формула (18.18) показывает, что если δQ есть элементарное количество теплоты, квазистатически полученное системой при температуре T, то после деления на T оно переходит в полный дифференциал функции состояния – энтропии.

В качестве примера нахождения вновь введенной функции состояния вычислим энтропию одного моля идеального газа. Для всякого квазистатического процесса, в котором газу передается бесконечно малое количество теплоты δQ, можем написать

$$\delta Q = C_V dT + pdV = C_V dT + RT\frac{dV}{V} \tag{18.19}$$

Подставляя в (18.18) имеем

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = C_V\frac{dT}{T} + R\frac{dV}{V} \tag{18.20}$$

Учитывая что C_V не зависит от температуры и проинтегрировав (18.20) мы получаем

$$S = C_V lnT + RlnV + const \tag{18.21}$$

Для ν молей газа

$$S = \nu C_V lnT + \nu RlnV + const \tag{18.22}$$

из сравнения выражений (18.21) и (18.22) следует, что *аддитивная постоянная* может зависеть от числа частиц в газе. Эту *постоянную* следует определить так, чтобы энтропия S была *пропорциональна числу частиц в* газе (числу молей газа).

Тогда выражение (18.22) примет вид

$$S = \nu(C_V lnT + RlnV + const) \tag{18.23}$$

Или

$$S = \frac{N}{N_A}(C_V lnT + RlnV + const) \tag{18.24}$$

В двух последних выражениях аддитивная постоянная не зависит от числа частиц. Поэтому формулы (18.23) и (18.24) применимы к идеальным газам как с постоянным, так и с переменным числом частиц.

Если рассматриваемый квазистатический процесс – адиабатический, то теплообмен отсутствует $\delta Q = 0$ и, следовательно, $dS = 0$, а энтропия системы $S = const$. Т. о.. всякий *квазистатический адиабатический* процесс есть процесс, происходящий без изменения энтропии. Поэтому его также называют *изоэнтропическим процессом*.

4.Закон возрастания энтропии.

Пусть термодинамическая система по пути *I* переходит из равновесного состояния *1* в равновесное состояние *2,* причем процесс перехода является *необратимым*. Напомним, что необратимым называется процесс, после совершения которого возврат системы в исходное состояние неизбежно связан с изменениями в окружающих телах (среде).

Вернем систему из состояния 2 в состояние 1 *квазистатически* по какому-либо пути *II*.

На всем пути неравенство Клаузиуса можно написать в следующем виде

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \equiv \int_I \frac{\delta Q}{T} + \int_{II} \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \tag{18.25}$$

Поскольку процесс *II* квазистатический, для которого выполняется равенство Клаузиуса, то

$$\int_{II} \frac{\delta Q}{T} = S_1 - S_2 \tag{18.26}$$

Тогда неравенство Клаузиуса (18.26) принимает вид

$$S_2 - S_1 \geq \int_{1\to 2} \frac{\delta Q}{T} \tag{18.27}$$

Здесь под температурой T следует понимать температуру окружающей среды, при которой среда отдает системе количество теплоты δQ.

Пусть система адиабатически изолирована, тогда $\delta Q = 0$ и $\int_{1\to 2} \frac{\delta Q}{T} = 0$. Отсюда получаем

$$S_2 \geq S_1 \tag{18.28}$$

Полученное соотношение выражает *закон возрастания энтропии*:

*Энтропия адиабатически изолированной системы не может убывать: она либо возрастает (*в неравновесных процессах*), либо остается постоянной* (при квазистатических процессах).

Если для состояний *1* и *2* адиабатически изолированной системы определено, что $S_2 \geq S_1$, то её самопроизвольный переход из состояния *(1)* с меньшей энтропией в состояние *(2)* с большей энтропией не противоречит постулату второго начала термодинамики и в этом смысле возможен. Напротив, самопроизвольный переход рассматриваемой системы из состояния *2* в состояние *1* невозможен, т.к. он сопровождался бы убыванием энтропии. Обобщая сказанное, можно заключить, что *спонтанно протекающие* в природе процессы сопровождаются *возрастанием энтропии*.

Т. о., *второе начало термодинамики позволяет судить о направлении процессов, которые могут происходить в природе.*

5. Теорема Нернста

В 1906 г. термодинамика обогатилась новым фундаментальным законом, открытым Нернстом (1864-1941) эмпирическим путем. Этот закон получил название *тепловой теоремы Нернста*. Теорема Нернста не может быть логически выведена из остальных начал термодинамики, поэтому её часто называют *третьим началом термодинамики.*

Содержание теоремы Нернста сводится к двум утверждениям. *Первое утверждение* состоит в том, что *при приближении к абсолютному нулю энтропия системы стремится к определенному пределу*. Поэтому имеет смысл говорить об *энтропии тела при абсолютном нуле температуры*. Это нетривиальное утверждение.

Если обратиться к термодинамическому определению энтропии

$$S - S_0 = \int_{T_0}^{T} \frac{\delta Q}{T} \qquad (18.29)$$

то не очевидно, будет ли интеграл сходиться при $T \to 0$, поскольку в подынтегральном выражении температура T стоит в знаменателе. Поэтому результат будет зависеть от поведения δQ вблизи абсолютного нуля. Т. о., первая часть теоремы Нернста заключается в утверждении, что *интеграл (18.29) сходится*.

Вторая часть теоремы Нернста утверждает, что *все процессы при абсолютном нуле температур, переводящие систему из одного равновесного состояния в другое равновесное состояние, происходят без изменения энтропии*. Из этого утверждения следует, что предел, к которому стремится интеграл (18.29) при $T \to 0$, не зависит от того, в каком конечном состоянии окажется система.

Объединяя обе части, можно дать теореме Нернста следующую формулировку. *При приближении к абсолютному нулю приращение энтропии* $S - S_0$ *стремится к вполне определенному конечному пределу, не зависящему от значений, которые принимают все параметры, характеризующие состояние системы* (объем, давление, агрегатное состояние и пр.).

Теорема Нернста относится только к термодинамически равновесным состояниям систем. К неравновесным и метастабильным состояниям она неприменима (например, аморфные твердые тела). Строго говоря, к неравновесным, в частности, метастабильным состояниям неприменимо и само понятие температуры.

Если условиться считать при абсолютном нуле температуры ($T = 0$) энтропию всякой равновесной системы равной нулю ($S_0 = 0$), то энтропия, определяемая выражением (18.29), будет называться *абсолютной энтропией*. Тогда теорема Нернста может быть сформулирована следующим образом.

При приближении к абсолютному нулю абсолютная энтропия системы также стремится к абсолютному нулю независимо от того, какие значения принимают все параметры, характеризующие состояние системы.

Однако такой выбор аддитивной постоянной в выражении для энтропии есть не более как произвольное соглашение. Энтропия же по своей сущности всегда определена с точностью до произвольной аддитивной постоянной. Фактическое содержание теоремы Нернста никак не связано с выбором этой постоянной, а целиком сводится к двум сформулированным выше утверждениям.

Теореме Нернста может быть дана и другая эквивалентная формулировка.

При помощи конечной последовательности термодинамических процессов нельзя достичь температуры, равной абсолютному нулю.

Литература

1. Иванов, В. К. Физика. Механика, молекулярная физика и термодинамика: учебное пособие для реализации основных профессиональных образовательных программ высшего образования по направлению подготовки бакалавров 16.03.01 "Техническая физика" / В. К. Иванов, А. Н. Ипатов; Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, [Институт физики, нанотехнологий и телекоммуникаций] Санкт-Петербург: ПОЛИТЕХ-ПРЕСС, 2020.162 с.
2. Савельев И.В. Курс физики: учебное пособие для вузов по техническим и технологическим направлениям и специальностям: [в 3 т.]. Т. 1: Механика; Молекулярная физика Изд. 5-е, стер. 2016. 350 с.
3. Сивухин, Д. В. Общий курс физики: учебное пособие для физических специальностей вузов: [в 5 томах] Т. 2: Термодинамика и молекулярная физика/ Д.В. Сивухин. Изд. 6-е, стер. Москва: ФИЗМАТЛИТ. 2014. 543 с.
4. Глаголев, К.В. Физическая термодинамика. К.В. Глаголев, Морозов А.Н. [Электронный ресурс] //. - URL: http://fn.bmstu.ru/data-physics/library/physbook/tom2/ch3/texthtml/ch3_7.htm / / (Дата обращения: 01.05.2025).

Разработал доцент кафедры физики Фараджева М.П.