

Тема 7: Ентропия. Втори принцип на термодинамиката. Трети принцип на термодинамиката. Физически смисъл на ентропията.

1. Теорема на Клаузиус

Съгласно теоремата на Карно, КПД на всички квазистатични топлинни машини, работещи по цикъла на Карно е:

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

КПД на топлинна машина с два източника на топлина изобщо е:

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$$

Тогава за квазистатична машина, работеща по цикъла на Карно, е в сила равенството:

$$1 + \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}, \text{ откъдето}$$

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

*Отношението на количеството топлина, получена от системата, към температурата, при която е получено това количество топлина, се нарича **приведена топлина**.*

$$(7.1) \quad \sum \frac{Q}{T} = 0$$

Ако системата извършва квазистатичен кръгов процес, който графично може да се представи във вид на две изотерми и две адиабати, то сумата от приведените топлини, получени от системата по време на цикъла, е равна на нула.

Формула (7.1) може да бъде обобщена за произволен квазистатичен кръгов процес:

$$(7.2) \quad \oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

Формула (7.2) представлява математическия израз на теоремата на Клаузиус – *за квазистатичен кръгов процес контурния интеграл от приведеното количество топлина е равен на нула.*

2. Ентропия и втори принцип на термодинамика за квазистатични процеси

Да разгледаме квазистатичен преход на системата от състояние 1 в състояние 2, който може да се реализира чрез два процеса: 1→3→2 и 1→4→2. Поради обратимостта на квазистатичните процеси, е възможно да се осъществи кръговия процес 1→3→2→4→1.

Прилагайки теоремата на Клаузиус, можем да запишем:

$$\left(\oint \frac{\delta Q}{T} \right)_{3 \rightarrow 4} = 0$$

Индексите означават пътя на процеса. Този интеграл може да се представи като сума от следните два интеграла:

$$\left(\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \right)_3 + \left(\int_2^1 \frac{\delta Q}{T} \right)_4 = 0 \text{ или } \left(\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \right)_3 = - \left(\int_2^1 \frac{\delta Q}{T} \right)_4$$

В резултат на обратимостта на процеса

$$- \left(\int_2^1 \frac{\delta Q}{T} \right)_4 = \left(\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \right)_4$$

Следователно

$$\left(\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \right)_3 = \left(\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \right)_4$$

Сумата от приведените топлини $\int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$ при квазистатичен преход от дадено начално състояние 1 до крайно състояние 2 не зависи от процеса на прехода – тя зависи само от началното и крайното състояние.

Следователно съществува функция на състоянието, чийто пълен диференциал е $\frac{\delta Q}{T}$. Тази функция се нарича **ентропия** и се означава с S . За малко квазистатично изменение на състоянието на системата приведеното количество топлина е равно на изменението на ентропията на системата, т.е.

$$(7.3) \quad dS = \frac{\delta Q_{\text{квазист}}}{T}$$

Равенство (7.3) е **математическия израз на втория принцип на термодинамиката за квазистатични процеси**.

Изменението на ентропията при квазистатичен преход на системата от състояние 1 в състояние 2 се изчислява по формулата:

$$(7.4) \quad \Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

3. Изменение на ентропията при квазистатични процеси

3.1. Топене Процесът на топене е квазистатичен, ако топенето протича в среда, температурата на която е диференциално по-висока от температурата на топене T . При това може да се счита, че необходимата за топенето топлина се придава на тялото при постоянна температура T . В този случай:

$$\Delta S = \frac{1}{T} \int_1^2 \delta Q = \frac{Q}{T},$$

където Q е количеството топлина, необходимо да се извърши топенето. Q може да се представи като произведението на специфичната топлина на топене λ и масата m на разтопеното тяло:

$$Q = \lambda m$$

Така увеличението на ентропията при квазистатично топене е:

$$\Delta S = \frac{\lambda m}{T}$$

Ако температурата на средата е диференциално по-ниска от температурата на топене, се реализира квазистатичен процес на кристализация. При това ентропията на тялото намалява с толкова, с колкото се увеличава при топенето. Следователно изменението на ентропията при квазистатични процеси на топене и кристализация е:

$$\Delta S = \pm \frac{\lambda m}{T}.$$

Знакът „+” се отнася за топене, а знакът „-”, – за кристализация.

3.2. Нарастване на ентропията при квазистатично изпарение. При квазистатично изпарение $T = \text{const}$. То се реализира при налягането на наситените пари при температура T . При тези условия

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q}{T} = \frac{r m}{T},$$

където r – специфична топлина на изпарение.

3.3. Нарастване на ентропията при квазистатично нагряване. Ако тяло с маса m поглъща количество топлина δQ и при това температурата му се повишава с dT , то:

$$\delta Q = cm dT,$$

където c е специфичния топлинен капацитет.

Изменението на ентропията при изменение на температурата от T_1 до T_2 е

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{cm dT}{T}$$

Специфичният топлинен капацитет на веществото изобщо зависи от температурата. Решението на интеграла значително се опростява, ако използваме средната стойност на c в разглеждания температурен интервал. Тогава:

$$\Delta S = sm \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = cm \ln \frac{T_2}{T_1}$$

3.4. Изменение на ентропията при квазистатично изотермично изменение на обема на идеален газ. При изотермично разширение на газа $T = \text{const}$ и

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \int \delta Q = \frac{Q}{T}$$

Според първи принцип на термодинамиката $Q = \Delta U + A$. Тъй като вътрешната енергия на идеалния газ зависи само от температурата, при $T = \text{const}$ следва, че $\Delta U = 0$, т.е. $Q = A$. Работата при изотермично разширение на ν mol идеален газ при изменение на обема от V_1 до V_2 се определя от равенството:

$$A = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Така изменението на ентропията е:

$$\Delta S = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

4. Изменение на ентропията в адиабатни системи и посока на протичане на термодинамичните процеси в изолирани системи

4.1. Изменение на ентропията при квазистатичен адиабатен процес. При адиабатния процес $\delta Q = 0$. Следователно

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T} = 0$$

При квазистатичен адиабатен процес ентропията на системата не се променя. Адиабатните квазистатични процеси са изоентропийни процеси.

4.2. Изменение на ентропията при неравновесни адиабатни процеси. Ако процесът, протичащ в адиабатна система е нестатичен, то въпреки, че и в този случай $\delta Q = 0$, изменението на ентропията не е нула и не може да бъде изчислено съгласно зависимост (9.4), тъй като последната е в сила **само** за квазистатични процеси.

Изчисляването на изменението на ентропията при неравновесни процеси в адиабатни системи е основано на следните съображения. Ентропията е функция на състоянието на системата и изменението ѝ при преминаване от едно състояние в друго не зависи от вида на процеса – дали е квазистатичен или неравновесен. Поради това при изчисление на изменението на ентропията при преход от състояние 1 в състояние 2 можем да използваме произволен квазистатичен процес.

Примери:

➤ Идеален газ адиабатно се разширява от обем V_1 до обем V_2 , без да извършва външна работа. Този процес е неравновесен. При адиабатно разширение без да се

извършва работа температурата не се променя. Затова при увеличение на обема без извършване на работа идеалният газ ще дойде до състояние, в което той би дошъл при квазистатично изотермично увеличение на обема от V_1 до обем V_2 и следователно нарастването на ентропията ще бъде

$$\Delta S = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Тази величина е положителна, тъй като $V_2 > V_1$

➤ През телена спирала, затворена в адиабатна обвивка, се пропуска електричен ток. Извършената при това работа се изразходва за нагряване на спиралата от T_1 до T_2 . Изменението на ентропията при този необратим процес може да се намери, ако процесът се замени с изобарен квазистатичен преход на топлина. Тогава

$$S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\nu C_p dT}{T} = \nu C_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = \nu C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Тази величина е положителна, тъй като $T_2 > T_1$.

От разгледаните два примера се убеждаваме, че **при неравновесен процес в адиабатна система ентропията нараства.**

4.3. Посока на протичане на термодинамичните процеси в изолирани системи. Основен въпрос в термодинамиката е в каква посока се развиват процесите. Въпросът за протичане на квазистатичните процеси в изолирани системи няма смисъл, тъй като сами по себе си квазистатични процеси не протичат – те трябва да бъдат „проведени”. Квазистатичните процеси представляват безкрайна последователност от равновесни състояния, безкрайно малко отличаващи се едно от друго. Посоката на квазистатичните процеси зависи от знака на безкрайно малката разлика между температурата на системата и на източника на топлина, между налягането на системата и външното налягане и т.н. Самопроизволно могат да протичат само неравновесни процеси. Само такива са възможни в изолирани системи. При нестатични процеси ентропията винаги нараства. Следователно **в изолирана система всички процеси протичат в посока на нарастване на ентропията.** При това състоянието на системата все повече се доближава до равновесното и когато настъпи състояние на равновесие, ентропията на системата достига максимална стойност. Така **условието за равновесие в затворена система се явява максимум на ентропията.**

5. Втори принцип на термодинамиката за неравновесни процеси и основно уравнение на термодинамиката.

Съгласно теоремата на Карно КПД на топлинни машини, работещи по необратим цикъл не могат да надвишат КПД на топлинна машина, работеща по обратимия цикъл на Карно. т.е. $\eta < \eta_k$. Тогава

$$1 + \frac{Q_2}{Q_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1}, \text{ или}$$

$$\sum \frac{Q_{\text{неравн.}}}{T} < 0$$

Това равенство, записано за цикъл с два термостата, може да се обобщи и за неравновесен цикъл получаваме, че

$$(7.5) \quad \oint \frac{\delta Q_{\text{неравн.}}}{T} < 0$$

Изразът (9.5) се нарича неравенство на Клаузиус и изразява втория принцип на термодинамиката за неравновесни кръгови процеси.

Да разгледаме термодинамична система, която преминава от състояние **1** в състояние **2** чрез два различни процеса – необратим процес **A** и обратим процес **B**. Ако последният се провежда в обратна посока, заедно с процеса **A** той образува необратим кръгов процес, за който може да се приложи неравенството на Клаузиус:

$$\oint \frac{\delta Q_{\text{неравн.}}}{T} = (A) \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{неравн.}}}{T} + (B) \int_2^1 \frac{\delta Q_{\text{равн.}}}{T} < 0$$

Аналогичният израз за обратим цикъл има вида:

$$\oint \frac{\delta Q_{\text{равн.}}}{T} = \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{равн.}}}{T} + \int_2^1 \frac{\delta Q_{\text{равн.}}}{T} = 0$$

Сравнявайки двата израза, получаваме:

$$\int_2^1 \frac{\delta Q_{\text{равн.}}}{T} > \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{неравн.}}}{T}, \text{ откъдето}$$

$$\int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{неравн.}}}{T} < S_2 - S_1 = \Delta S$$

За елементарен неравновесен процес

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

В най-обобщен вид вторият принцип на термодинамиката може да се запише:

$$(7.6) \quad dS \geq \frac{\delta Q}{dT}, \quad \text{или} \quad TdS \geq \delta Q$$

Ентропията на една изолирана система остава постоянна при равновесни (обратими) процеси и може само да нараства при неравновесни (необратими) процеси.

Ако в израза за първия принцип на термодинамика заместим δQ с (7.6), получаваме

$$(7.7) \quad TdS \geq dU + \delta A.$$

Израз (9.7) се нарича основно уравнение на термодинамиката и е обобщена форма на първия и втория принцип на термодинамиката.

6. Физически смисъл на ентропията. Ентропия и вероятност

Според втория принцип на термодинамиката необратимите процеси (а такива са практически всички естествено протичащи топлинни процеси) протичат така, че ентропията в системата нараства и се стреми към максимална стойност. Максималната ентропия се достига при равновесно състояние на системата.

В същото време самата необратимост на топлинните процеси е свързана с това, че преходът към равновесно състояние е по-вероятен в сравнение с всички други преходи. Затова се реализират само тези изменения на състоянието, при които системата преминава от по-малко вероятно към по-вероятно състояние.

От направените разсъждения е ясно, че величините ентропия и вероятност имат сходно поведение – и двете нарастват при прехода към равновесие. Точна връзка между двете величини е открита от Болцман. Така, прилагайки методите на физическата статистика, се достига до по-дълбоко разкриване на същността на разглежданите явления и до разбиране границите на приложимост на термодинамичните закони. Така например, оказва се, че процесите, забранени от втори принцип на термодинамиката, от статистическа гледна точка са изключително малко вероятни.

За да разкрием статистическия смисъл на втория принцип на термодинамиката, ще въведем някои нови понятия:

➤ Макроскопично състояние на термодинамична система – състоянието на една термодинамична система (например газ), характеризирано с неговите микроскопични параметри p , V и T .

➤ Микроскопично състояние на термодинамична система. Най-пълна информация за газа ще имаме, ако познаваме положенията и скоростите на всичките му N на брой молекули, т.е. техните координати (x_i, y_i, z_i) и компонентите на скоростите им (v_{xi}, v_{yi}, v_{zi}) , $i=1,2,3,\dots,N$. Това са $6N$ на брой параметри, които трябва да се разглеждат като случайни величини. Състояние на газа, характеризирано с положенията и скоростите на всичките му микрочастици, се нарича микроскопично състояние.

Микроскопичното състояние на газа може да бъде описано само чрез статистически методи, като се използва понятието вероятност. При това се правят две предположения:

а) Микроскопична различимост на частиците. Частиците на газа, въпреки че имат съвсем еднакви свойства, се считат микроскопично различни, т.е. те могат да бъдат номерирани. Това означава, че две микросъстояния, в които две от частиците са си разменили местата, се считат различни. Физическото основание за това предположение е, че на системата ѝ е необходимо време, за да премине през различаващите се по такъв начин микросъстояния;

б) Постулат за равновероятност на микросъстоянията. Поради пълната хаотичност на движенията на микрочастиците се счита, че всяко микросъстояние се осъществява еднакво често, т.е. вероятността за осъществяване на кое да е от микросъстоянията на системата е една и съща.

➤ Термодинамична вероятност. Да разгледаме газ, който заема обем V и се намира в равновесно състояние при неизменни външни условия. Неговите макроскопични параметри (p, V) са еднакви във всички части на обема и остават постоянни, равни на своите средни стойности. При тези условия макроскопичното състояние на газа остава непроменено. Поради хаотичното движение на молекулите обаче неговото микроскопично състояние непрекъснато се променя. Следователно на едно и също макроскопично състояние съответства огромен брой микроскопични състояния. Броят на микросъстоянията, чрез които се осъществява дадено макросъстояние, се нарича термодинамична вероятност (W_T) на макросъстоянието.

Тъй като броят на микросъстоянията, чрез които се осъществява дадено макросъстояние, е огромен, термодинамичната вероятност W_T се изразява с много голямо число и не представлява вероятност в математически смисъл.

Математическата вероятност P за дадено макросъстояние се получава, като разделим неговата термодинамична вероятност на общия брой на възможните микросъстояния на системата. Тя се изразява с число, по-малко от 1.

Да разгледаме следния моделен експеримент на разширение на газ във вакуум. Разглеждаме четири микроскопично различни частици (a, b, c, d), които се намират в съд, мислено разделен на две равни части.

| Макросъстояния | | Начини за реализация (микросъстояния) | | W _T | P |
|------------------------|-------------------------|--|--|----------------|----------------|
| Брой молекули вляво | Брой молекули вдясно | Кои молекули са вляво | Кои молекули са вдясно | | |
| 0 | 4 | - | a, b, c, d | 1 | $\frac{1}{16}$ |
| 1 | 3 | a b c d | b, c, d a, c, d a, b, d a, b, c | 4 | $\frac{4}{16}$ |
| 2 | 2 | a, b a, c a, d b, c b, d c, d | c, d b, d b, c a, d a, c a, b | 6 | $\frac{6}{16}$ |
| 3 | 1 | a, b, c a, b, d a, c, d b, c, d | d c b a | 4 | $\frac{4}{16}$ |
| 4 | 0 | a, b, c, d | - | 1 | $\frac{1}{16}$ |
| | | Общ брой микросъстояния | | $16 = 2^4$ | |

Поради хаотичните движения на частиците разпределението им между двете части на съда ще се променя. Ще характеризираме макросъстоянията на тази моделна система чрез броя на частиците, които се намират в лявата и дясната част на съда. Микросъстоянията ще различаваме по това кои точно частици се намират вляво и вдясно. Резултатите от това разглеждане са представени в таблицата. Тъй като всяка от частиците с еднаква вероятност може да се намира като в лявата, така и в дясната половина на съда, всяко от получените 16 микросъстояния се осъществява еднакво често. Именно поради това броят на начините, чрез които се реализира едно макросъстояние, определя неговата термодинамична вероятност.

Може да се покаже, че така дефинираните микросъстояния на N частици в двете половини на съда е равен на 2^N . Ако $N \sim 10^{20}$, вероятността всички молекули да се съберат отново в едната половина на съда ще бъде нищожно малка, което означава, че такъв процес е практически неосъществим. Така достигаме до важното заключение, че необратимостта на процеса на разширение на газ във вакуум има статистически характер, т.е. обратният процес на спонтанно свиване на газа е изключително малко вероятен. Това заключение може да се обобщи по следния начин: **Необратим е този процес, обратният на който е изключително малко вероятен.**

Всъщност обратният процес не е принципно невъзможен, но вероятността той да протече е нищожна. С други думи, процесите в изолирана система протичат така, че системата преминава в състояние, вероятността за което е по-голяма. Ентропията на изолирана система също нараства. През 1877 Болцман намира връзка между ентропията и термодинамичната вероятност, като дава статистическа интерпретация на ентропията: **ентропията на система, която се намира в дадено състояние, е мярка за вероятността на това състояние.** Болцман извежда закон на пропорционалност между ентропията на едно състояние и естествения логаритъм на термодинамичната му вероятност:

$$S \sim \ln W_T$$

По-късно Планк въвежда коефициента k (Болцмановата константа), който осигурява правилната размерност:

$$(7.8) \quad S = k \ln W_T$$

Ще получим закона на Болцман въз основа на частния случай на адиабатно разширение във вакуум на 1 mol идеален газ от обем V_1 до обем $V_2=2V_1$. За да намерим изменението на ентропията при този необратим процес, разглеждаме съответен обратим процес – изотермно разширение на газа от същото начално до същото крайно състояние. При изотермен процес вътрешната енергия на идеалния газ остава постоянна, а полученото количество топлина се превръща в работа при разширението. Поради това

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

откъдето с помощта на уравнението на състоянието

$$pV = RT \Rightarrow \frac{p}{T} = \frac{R}{V} \text{ получаваме}$$

$$dS = R \frac{dV}{V}$$

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 dS = R \int_1^2 \frac{dV}{V} = R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$S_2 - S_1 = kN_A \ln 2 = k \ln 2^{N_A}$$

Макро- и микросъстоянията дефинираме както при разгледания моделен експеримент. Тогава

$$W_T(1) = 1, \quad W_T(2) \approx 2^{N_A}$$

$$S_2 - S_1 = k \ln \left[\frac{W_T(2)}{W_T(1)} \right] = k \ln W_T(2) - k \ln W_T(1),$$

Откъдето следва законът на Болцман.

Връзката между ентропията и термодинамичната вероятност води до статистическа интерпретация на втория принцип на термодинамиката, която се състои в следното:

➤ Вторият принцип на термодинамиката губи своята категоричност. Той може да се изкаже например така: най-вероятното изменение на ентропията на изолирана система е нейното нарастване. По принцип не са изключени процесите, при които ентропията намалява, но те са изключително малко вероятно;

➤ Вторият принцип на термодинамиката и неговите следствия (например необратимостта на процесите) имат смисъл само за системи, които се състоят от огромен брой микрочастици. За малък брой или отделни микрообекти те не са приложими поради статистическия си характер. Следователно статистическата интерпретация определя границата на приложимост на термодинамичните понятия и закони;

➤ Ентропията може да се разглежда като мярка за неподредеността на макроскопичните системи. Основанията за това са следните: Топлинната (вътрешната) енергия на една система е енергията на хаотичното, неподредено движение на нейните частици. Именно по хаотичността си топлинното движение се различава от макроскопичното механично движение. Следователно превръщането на вътрешната енергия в механична се свежда до превръщане на неподреденото движение в подредено; а превръщането на механичната енергия във вътрешна е преход от подреденост към хаотичност. Необратимостта на естествените процеси отразява необратимостта между подреденост и неподреденост. При всеки естествен процес неподредеността на системата нараства, но нараства и ентропията (разширение на газ във вакуум, топлопроводност, дифузия);

➤ Вероятностният характер на необратимостта се проявява във факта, че в природата съществуват малки кратковременни спонтанни отклонения от равновесното

състояние, при които ентропията намалява. Такива отклонения на една система от равновесието се наричат флуктуации.

Граници на приложимост на втория принцип на термодинамиката.

За разлика от първия принцип на термодинамиката, който е всеобщ закон на природата и е валиден и е валиден за всички процеси без изключение, в това число и за процесите в микросвета, вторият принцип на термодинамиката има известни граници на приложимост – отдолу и от горе.

Вторият принцип на термодинамиката установява разликата между двете форми на предаване на енергия – работа и топлина. Работата е макрофизичната форма за предаване на енергия, а топлината – микрофизичната. Тази разлика довежда до закона за съществуване на ентропията и нейното ненамаляване в изолирани системи. Но за системи, размерите на които са сравними с размерите на молекулите, различията между топлината и работата изчезват. Затова за такива системи вече няма смисъл понятието ентропия, нито разделянето на процесите на обратими и необратими.

При флуктуации на концентрацията се наблюдава самопроизволно отклонение от равновесното разпределение на частиците.

Когато брауновата частица се премества нагоре в полето на тежестта, тя извършва работа срещу силата на тежестта за сметка на вътрешната си енергия на топлинно движение, при което този процес не се съпровожда с никакви други процеси.

По такъв начин системи, размерите на които са сравними с размерите на молекулите, и в които роля играят явления като флуктуации и браунови движения, представляват долната граница на приложение на втория принцип на термодинамиката.

Но вторият принцип е ограничен и отгоре. Той е изведен от опита в ограничена част на вселената и не трябва да се разпространява за безкрайната вселена.

Опитът вторият принцип на термодинамиката да се разпространи за цялата вселена довел Клаузиус, Томсън и някои философ-идеалисти до създаването на теория за топлинната смърт на вселената.

Ходът на разсъждения е следния: При всички процеси в природата се отделя топлина – при триене, при протичане на ел. ток, при хим. реакции и т.н. Всички видове енергия могат напълно да се преобразуват в други видове енергия и само топлинната енергия според втория принцип на термодинамиката може да преминава само частично в работа, т.е. една част на тази енергия винаги остава под формата на топлина. Така остава толкова много топлина, която се разпределя равномерно в цялата вселена, Слънцето и звездите ще угаснат и живота на планетите ще стане невъзможен.

Процесите във вселената имат еднопосочно направление – в посока на приближаване до равновесие, което се съпровожда с увеличаване на ентропията. Когато ентропията стане максимална, енергията ще се „обезцени“ – тъй като нейното общо количество е постоянно, преход в други видове енергия ще бъде невъзможен. Тогава ще настъпи състояние на равновесие, което не може да се наруши самопроизволно. По такъв начин активното състояние на вселената, когато е възможно взаимното превръщане на енергията, има ограничено време на съществуване.

7. Трети принцип на термодинамиката

Тъй като ентропията S се дефинира чрез диференциал dS , то самата величина S се определя само с точност до интеграционна константа. За крайни преходи на системата от състояние 1 до състояние 2 изменението на ентропията може да се изчисли от израза:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_y(T) dT}{T} = \overline{C_y} \ln \frac{T_2}{T_1},$$

където $y = p, V$. По такъв начин е възможно да се определи само разликата на ентропията ΔS . За да се получи абсолютната стойност на ентропията, е необходимо да се знае нейната стойност в изходното състояние. Ако например предположим, че при $T=0$ тази стойност е известна и равна на S_0 , то стойността S за произволна друга температура ще бъде:

$$S_T = \int_0^T \frac{\delta Q}{T} + S_0$$

Експерименталните изследвания показват, че при понижаване на температурата в област, близки до абсолютната нула, топлинните свойства на всички вещества се „нивелират“, топлинните им капацитети се стремят към нула ($\lim_{T \rightarrow 0} C_p(T) = \lim_{T \rightarrow 0} C_v(T) = 0$), разликата ΔS , изчислена за краен процес от определен интеграл, рязко намалява и се доближава до нулеви стойности, независещи от налягането, агрегатното състояние и други характеристики на веществото. Следователно ентропията има граница на изменение – тя приема някаква стойност S_0 , след достигането на която повече не може да се променя. Ето защо може да се приеме, че при $T \rightarrow 0$, $\Delta S \rightarrow 0$, т.е.

$$\lim_{T \rightarrow 0} (S_2 - S_1) = \lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0$$

Този израз представлява математически запис на теоремата на Нернст (1906), според която *при температури, близки до абсолютната нула, всички процеси протичат без изменение на ентропията.*

Съгласно класическата теория, при абсолютната нула топлинното движение на молекулите напълно спира, затова може да се положи, че в този случай неподредеността на частиците е равна на нула. Във връзка с това има смисъл ентропията на всички вещества при температурата на абсолютната нула да се счита нула. Използвайки тези представи, Планк изказва предположението, че при абсолютната нула не само изчезва разликата в ентропията, но и самата ентропия на произволно химически еднородно твърдо или течно тяло трябва да става равна на нула, т.е. при $T=0$, $S_0=0$.

В резултат на това предположение, ентропията на телата, намиращи се при температура T , може да се определи от равенството:

$$S_T = \int_0^T \frac{\delta Q}{T}$$

Планк формулирал топлинната теорема на Нернст по следния начин: *ентропията на кондензираните (т.е. твърди или течни) химически еднородни вещества в точката на абсолютната нулева температура има стойност нула.*

Едно от теоретичните следствия на топлинната теорема се явява принципът за недостижимост на абсолютната нула, който Нернст формулирал в 1912 г. по следния начин: *не съществува такъв протичащ в крайни измерения кръгов процес, при който тялото да може да се охлади до абсолютната нула.*

Тъй като топлинната теорема на Нернст била като напълно независим принцип, Нернст предложил тя да се разглежда като нов (трети) принцип на термодинамиката, който формулирал в следната отрицателна форма: *не може да се изобрети приспособление, отнемащо изцяло топлинната енергия на тялото, т.е. охлаждащо тялото до температурата на абсолютната нула.*

Изучаването на въпроса за границите на приложимост на третия принцип на термодинамиката показало, че той е точен само за такива тела, структурата на които при $T=0$ може да се възпроизведе при един начин на разположение на частиците. Това означава, че той е валиден само за идеални кристали, но не е верен за реалните кристали с дефектни решетки, а също за смеси, разтвори, вещества, намиращи се в аморфно състояние.

Така третият принцип на термодинамиката може да се изкаже във вида, ***че ентропията на химически чистите вещества във вид на идеални кристали е равна на нула при температурата на абсолютната нула.***

От третият принцип на термодинамиката следва, че при $T \rightarrow 0$ топлинният капацитет на телата, коефициентът на топлинно разширение, коефициентът на свиваемост и т.н. се стремят към нула и при $T=0$ стават равни на нула. Тази тенденция се потвърждава опитно.