

## ТЕМА 10: ВТОРИ ПРИНЦИП НА ТЕРМОДИНАМИКАТА

### 1. Равновесни състояния

*Една термодинамична система се намира в термодинамично равновесие, ако макроскопичните величини, определящи състоянието ѝ, остават постоянни.* Това се отнася в най-голяма степен за налягането и температурата. В състояние на равновесие не могат да протичат такива явления като топлопроводност, дифузия, химически реакции, фазови преходи.

Термодинамичното равновесие съществено се отличава от механичното по това, че дори когато макроскопичните величини остават постоянни, градивните частици на системата не преустановяват движенията си. А обстоятелството, че хаотичното движение не пречи системата да остане в равновесие, се дължи на огромния брой частици.

### 2. Обратими и необратими процеси

Ако една термодинамична система се изведе от равновесното си състояние, тя спонтанно (без външни въздействия) се стреми към равновесие. Може да се каже, че равновесието е такова състояние, в което преминава всяка термодинамична система при отсъствие на външни въздействия. Процесът на преход към равновесно състояние, се нарича *процес на релаксация*, а времето, необходимо за този процес – *време на релаксация*. След като равновесното състояние е вече установено, системата не може от само себе си да се върне в първоначалното неравновесно състояние, т.е. преходът в обратна посока не може да се осъществи без външно въздействие. Поради това процесите на релаксация са *необратими термодинамични процеси*. Примери за необратими процеси:

- Всички процеси, съпроводени с триене;
- Всички процеси, при които се предава топлина от по-топло към по-студено тяло (топлопроводност);
- Разширение на газ във вакуум;
- Процесите на дифузия.

Разгледаните примери показват, че естествените процеси, които протичат в термодинамичните системи, са необратими. По това те се отличават от чисто механичните процеси, които (при пренебрегване на силите на триене и на съпротивление и на нееластични взаимодействия) са обратими. Причина за необратимостта е огромния брой микрочастици и пълната хаотичност на движенията им.

Обратим се нарича процес, за който е възможен обратния преход от крайното в началното състояние на системата през същите междинни състояния (но в обратен ред), като при това не настъпват никакви изменения в телата извън разглежданата система.

### 3. Квазистатични процеси

Да си представим процес (например свиване на газ в цилиндър под бутало), който протича много по-бавно от процесите на релаксация за разглежданата система. При това условие във всеки момент стойностите на параметрите се изравняват и процесът може да се разглежда като поредица от безкрайно близки равновесни състояния. Такива процеси се наричат *равновесни*, или *квазистатични*. Равновесните състояния и равновесните процеси могат да се изобразяват графично (например в  $pV$  – диаграма).

Един неравновесен процес по принцип не може да бъде обратим, т.е. *неравновесните процеси са необратими*. От друга страна, *равновесните процеси са обратими*.

Има процеси, които при едни условия са равновесни (т.е. протичат обратимо), а при други могат да се окажат необратими. В случая на свиване или разширение на газ времето на релаксация се определя от времето за разпространение на звукови вълни в газа. Процесът е квазистатичен, ако скоростта на преместване на буталото е много по-малка от скоростта на звука в газа.

#### 4. Топлинна машина и формулировка на втория принцип на термодинамиката по Келвин-Планк

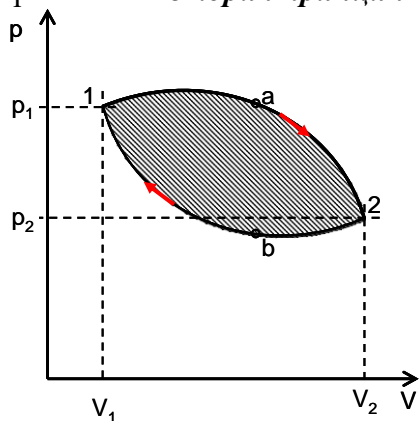
Според първия принцип на термодинамиката

$$(1) \quad \delta A = \delta Q - dU$$

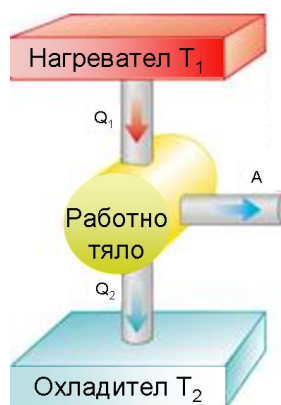
Най-голяма работа се извършва при изотермичен процес, когато вътрешната енергия на системата не се изменя, т.е.  $\delta A = \delta Q$ .

За техниката представлява интерес не единично преобразуване на топлината в механична работа. Реално съществуващите устройства за превръщане на топлината в работа (парна машина, двигатели с вътрешно горене и т.н.) действат както е известно циклично, т.е. в тях процесите на предаване на количество топлина и превръщането му в работа периодично се повтарят. За това е необходимо тялото, извършващо работа, след получаване на топлина от източника да се върне в изходно състояние, за да може отново да започне същия процес. С други думи работното тяло трябва да извършва кръгов процес (фиг. 1).

Възниква важният въпрос: може ли при цикличен процес да се получи работа, равна на топлината, получена от източника? На пръв поглед изглежда, че няма никакви пречки – в резултат на цикъла тялото, извършващо работа, се връща в изходно състояние, вътрешната му енергия остава непроменена и работата трябва да бъде равна на погълнатата топлина. В действителност обаче, натрупаните експериментални данни ни задължават да отоговим отрицателно на поставения въпрос. Отговорът е формулиран през 1854 г. от Томсън (Келвин) във вид на общ принцип: **не е възможен термодинамичен процес, единственият резултат от който да бъде превръщането на погълнатото от работното вещество количество топлина изцяло в полезна работа.** Този принцип представлява една от формулировките на **втория принцип на термодинамиката.**



Фиг. 1



Фиг. 2

И така, за да се преобразува топлината в работа е необходимо тялото, което извършва работа (работното тяло) да отнеме количество топлина от източника (нагревателя), да се разшири, при което извършва работа, и връщайки се в изходно състояние (свивайки се), да предаде част от топлината на трето тяло (охладител). Ролята на охладител много често се изпълнява от външната среда. Принципната схема на топлинен двигател е представена на фиг. 2.

За да изясним нуждата от допълнително тяло, което получава част от топлината, да разгледаме цикличния процес, представен на фиг. 1, който се извършва по посока на часовниковата стрелка. Работното тяло получава от нагревателя количество топлина  $Q_1$ , разширява се и извършва работа  $A_{1 \rightarrow 2}$ , съответстваща на площта  $V_1 1a2V_2$ . След това за да се върне в първоначално състояние, е необходимо да се свие, т.е. над тялото трябва се извършва работа  $A' = |A_{2 \rightarrow 1}|$ . Очевидно

$$(2) \quad A' < A_{1 \rightarrow 2},$$

тъй като в противен случай топлинната машина няма да трансформира топлина в механична работа. Условието (2) е изпълнено, ако процесът на свиване се представя в  $pV$ -диаграмата с

крива, лежаща по-ниско от **1a2** (например процес **2b1**). На този процес съответства по-ниска температура. Следователно преди свиването работното тяло трябва да бъде охладено. От него е необходимо да се отнеме количество топлина  $Q_2$ , което се предава на охладителя.

Работата, извършена от работното тяло при кръговия процес, намираме

$$(3) \quad A = Q_1 + Q_2 = Q_1 - |Q_2|$$

Като пример за топлинна машина ще разгледаме парната машина (фиг. 3)



Фиг. 3

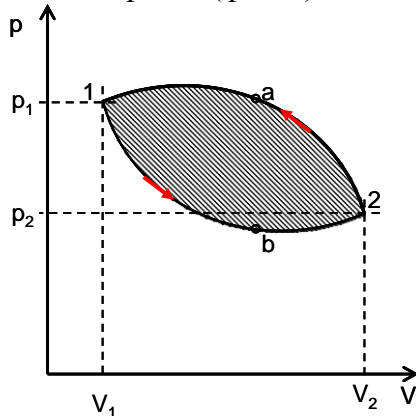
Водата и парата, явяващи се работното вещество, извършват кръгов процес. Водата в котела се превръща в пара при висока температура  $T_1$ . При това парата поглъща количество топлина  $Q_1$ . Парата постъпва в работния цилиндър, там адиабатно се разширява и, изтласквайки буталото, извършва работа. Преминавайки в кондензора, парата се охлажда от вода с температура  $T_2$  и частично кондензира. При това кондензорът получава количество топлина  $Q_2 < Q_1$ . Накрая с помощта на помпа кондензираната пара под формата на вода отново се подава в котела.

Отношението на работата  $\oint \delta A$ , извършена от работното тяло по време на цикъла, към количеството топлина  $Q_1$ , погълнато от нагревателя, се нарича термодинамичен коефициент на полезно действие (КПД) на топлинната машина:

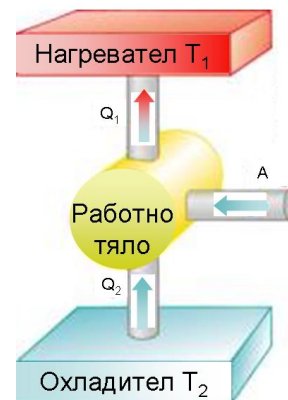
$$(4) \quad \eta = \frac{\oint \delta A}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} < 1$$

## 5. Хладилна машина и формулировка на втория принцип на термодинамиката по Клаузиус

Да разгледаме сега кръгов процес, който се извършва в посока, обратна на посоката на часовниковата стрелка (фиг. 4).



Фиг. 4



Фиг. 5

В този случай при разширението на газа състоянието на системата се изменя по процеса **1b2**. При това се извършва положителна работа  $A_{1 \rightarrow 2}$ , съответстваща на площта  $V_1 b 2 V_2$ . При свиването газът се връща в изходно състояние по процеса **2a1**, извършвайки отрицателна работа  $A_{2 \rightarrow 1}$ , която съответства на площта  $V_2 2 a 1 V_1$ . Сумарната работа на системата за един цикъл е  $A_{1 \rightarrow 2} - A_{2 \rightarrow 1} = A < 0$  и графично се изразява с площта, ограничена от затворената крива. Тъй като разширението се осъществява при по-ниска температура, отколкото свиването, количеството топлина  $Q_2$  се взема от по-студеното тяло, а  $Q_1$  се предава на по-топлото (фиг. 5). Машина, извършваща такъв цикъл, се нарича **хладилна**. Тя работи за сметка на външна сила, която извършва работа  $A' = |A|$ .

От разгледания принцип на хладилна машина следва изводът: не може без да се извърши работа да се прехвърли количество топлина от по-студено на по-топло тяло. Той изразява съдържанието на вторич принцип на термодинамиката, формулиран от Клаузиус: *не е възможен термодинамичен процес, единственият резултат от който да бъде предаване на топлина от тяло с по-ниска към тяло с по-висока температура.*

## 6. Цикъл на Карно

В резултат на изследване на причините за много ниския КПД на топлинните двигатели през 1824 г., далеч преди формулирането на втория принцип на термодинамиката, Карно достига до следното заключение:

Максималният КПД за даден цикличен процес може да се достигне, ако са изпълнени две условия:

- Получаването и отдаването на топлина от работното вещество трябва да става при постоянна температура;
- Температурата на работното вещество трябва да се изменя само в резултат на извършване на работа (адиабатно, без топлообмен).

При тези условия процесът е напълно обратим, тъй като при изотермните процеси се осъществява идеален равновесен топлообмен, а при адиабатните няма топлообмен. С други думи липсват необратими процеси на топлопроводност.

Обратим цикличен процес, който се състои от две равновесни изотерми и две равновесни адиабати, се нарича идеален цикъл на Карно (фиг. 6).

Предполагаме, че нагревателят и охладителят на идеалната топлинна машина на Карно имат огромни топлинни капацитети, така че температурите им ( $T_1$  и  $T_2$  съответно) не се променят при контакта им с работното вещество. Предполагаме освен това, че всички процеси протичат достатъчно бавно, т.е. те са квазистатични.

**A→B** – изотермен процес ( $T_1 = \text{const}$ ):

Работното тяло е в контакт с нагревателя, като температурата му е диференциално малко по-ниска от температурата  $T_1$  на нагревателя. Работното тяло се разширява изотермно, извършва се работа за сметка на топлината, получена от нагревателя (например премества се бутало).

**B→C** – адиабатен процес ( $Q_{BC} = 0$ ):

Работното тяло се изолира от нагревателя и му се дава възможност да се разшири адиабатно, при което температурата му се понижава, като става диференциално малко по-висока от температурата  $T_2$  на охладителя. Извършва се допълнително работа.

**C→D** – изотермен процес ( $T_2 = \text{const}$ ):

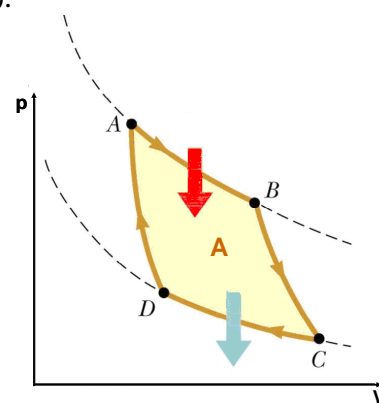
Работното тяло е в контакт с охладителя. То се свива изотермно за сметка на външна работа и отдава топлина на охладителя.

**D→A** – адиабатен процес ( $Q_{DA} = 0$ ):

Работното тяло се изолира от охладителя и допълнително се свива адиабатно за сметка на външна работа, за да повиши температурата си и се върне в началното си състояние.

Може да се покаже, че КПД на идеалната машина на Карно се изразява с равенството:

$$(5) \quad \eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$



Фиг. 6

**Първа теорема на Карно:** Получихме, че КПД на обратимата машина на Карно с работно вещество идеален газ зависи само от температурите на нагревателя и охладителя. Доказва се, че този резултат не зависи от вида на работното вещество. Това е съдържанието на първата теорема на Карно:

*Всички обратими машини, работещи по идеалния цикъл на Карно с даден нагревател ( $T_1=const$ ) и охладител ( $T_2=const$ ) имат еднакъв КПД, т.е. КПД на обратимия цикъл на Карно не зависи от вида на работното вещество и се определя от*

$$\text{израза: } \eta_K = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

При напълно обратимата топлинна машина, работеща по идеалния цикъл на Карно, са осигурени възможно най-изгодните условия за превръщане на топлинната енергия в работа. Във всичките си етапи той се провежда така, че да се избегне контакт между тела с различни температури и да се изключи възможността за необратим процес на топлообмен. Изменението на обема също се провежда обратимо, при което се обезпечават максимум на извършената работа. Цикълът на Карно е идеализиран. Никоя реална топлинна машина не работи по този цикъл. Въпреки това той има принципно значение в термодинамиката, защото определя теоретичната горна граница на КПД на топлинните машини.

**Втора теорема на Карно:** *Топлинна машина, работеща при дадени температури на нагревателя и хладилника, не може да има КПД по-голям от топлинна машина, работеща по обратимия цикъл на Карно при същите температури на нагревателя и хладилника:*

$$(6) \quad \frac{A}{Q_1} \leq \eta_K = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

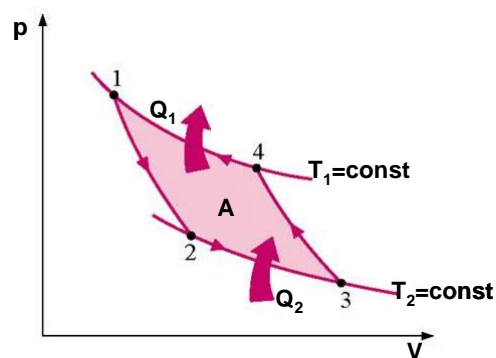
**Обратен цикъл на Карно:** Обратимият процес се характеризира с това, че ако се проведе в обратна посока, тялото, участващо в процеса, преминава през същите състояния, но в обратен ред. В случая на цикъла на Карно това означава, че топлина ще се придава не от нагревателя към охладителя, а обратно – от охладителя към нагревателя. Следователно машина, работеща по обратния цикъл на Карно представлява *хладилна машина*.

Обратният цикъл на Карно (фиг. 7.) започва с това, че работното тяло, намиращо се например в състояние, съответстващо на точка 1, адиабатно се разширява до състояние, съответстващо на точка 2, а след това изотермично се разширява до точка 3. През тези първи два етапа работното тяло се разширява и извършва работа. През втората половина на цикъла – по адиабатата 3→4 и изотермата 4→1 – работното тяло се свива за сметка на работа, извършена над него от външен източник на енергия. Тази работа е по-голяма от работата, извършвана от работното тяло при разширението. Следователно резултатът от обратния цикъл на Карно не е извършване на работа, а пренос на топлина от охладителя към нагревателя, т.е. от по-студеното към по-топлото тяло. В този случай се въвежда величината *коэффициент на ефективност*:

$$(7) \quad \eta' = \frac{Q_2}{A} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} > 1$$

## 7. Топлинна помпа

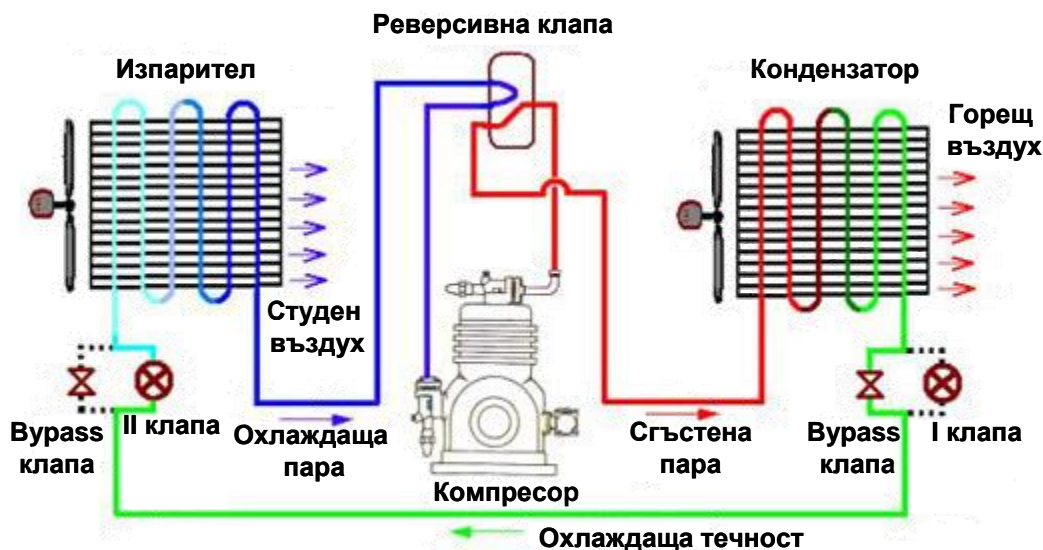
Топлинната помпа е механизъм, който използва работа на външна сила за да пренесе количество топлина от по-студено към по-топло тяло. Тя е подложена на същите ограничения от втория принцип на термодинамиката както всички топлинни машини и нейната максимална ефективност може да се определи от цикъла на Карно. Топлинната помпа лежи в основата на климатиците и може да работи в два режима – на охлаждане и на



Фиг. 7

загряване. Работата и се основава на компресионно-кондензаторен цикъл. При него топлината се “извлече” от обема, който я доставя (вътрешен или външен въздух) под формата на топлина за изпаряване на някакъв течен хладилен агент. След сгъстяване на парите в компресор до значително по-високо налягане и по-висока температура, те кондензират, като отдават своята топлина на кондензация на околното пространство, което може да бъде въздух или вода.

### Режим на охлаждане:



Фиг. 8.9

Кондиционерът по същество представлява топлинна помпа, към която са добавени една реверсивна клапа, две разширителни клапи и две буypass клапи. Реверсивната клапа дава възможност циркулацията на охладителя да се промени и един и същ агрегат да работи едновременно и при охлаждане и при загряване. Принципът на действие е следния (фиг. 8.9):

- Компресорът сгъстява парата на хладилния агент и я изпомпва към обратимата клапа;
- Обратимата клапа насочва сгъстената пара към кондензатора (външния топлообменник), където хладилният агент се охлажда и кондензира до течност; При това температурата на кондензация (а оттам и налягането на парите на хладилния агент след компресора) трябва да бъде доста по-висока от температурите, които трябва да се достигнат в стаята.
- Въздухът, движещ се в серпантината на кондензатора, отнема топлината от хладилния агент;
- Втечненият хладилен агент преминава през първата разширителна клапа и се придвижва през втората разширителна клапа в изпарителя (вътрешния топлообменник), разширява се в изпарителя и се трансформира в пара; Температурата на изпарение трябва да се достатъчно ниска, за да се „извлече” топлина от стаята.
- Хладилният агент отнема количество топлина от въздуха, циркулиращ през серпантината на изпарителя и охладеният въздух излиза от другата страна на серпантината;
- Хладилният агент под формата на пара се връща отново до реверсивната клапа за да бъде насочен към компресора, след което охлаждащият цикъл се повтаря.

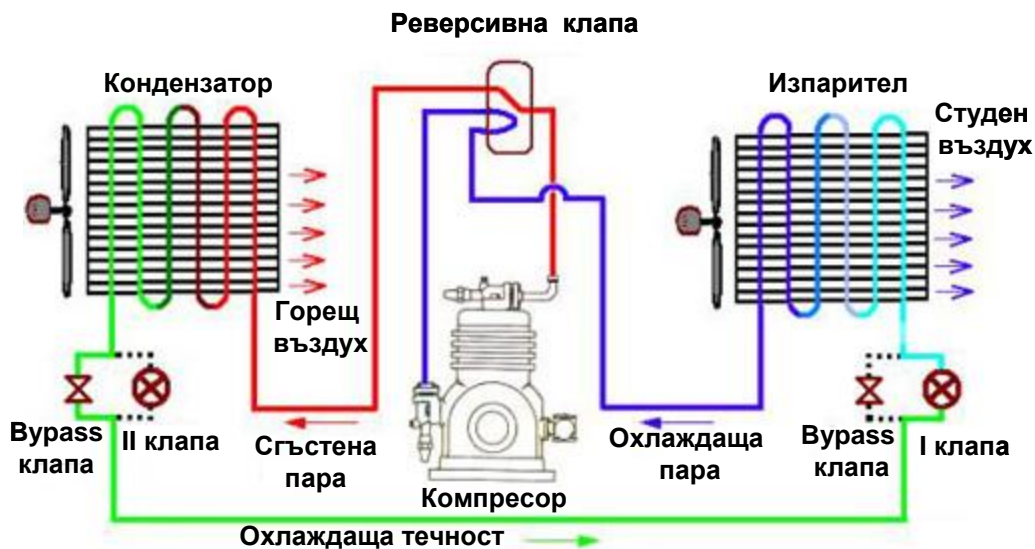
Отношението на полученото от по-студеното тяло количество топлина  $Q_2$  към вложената под формата на механична енергия за сгъстяване на парите на хладилния агент се нарича *коэффициент на използване на енергията*. Неговата максимална стойност може да се оцени като се използва теоремата на Карно:

$$(8) \quad \eta' = \frac{Q_2}{A} \leq \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$



Следователно коефициентът на използване на енергията е толкова по-голям, колкото по-малка е разликата в температурите  $T_1$  и  $T_2$ , т.е. при повишаване на температурата на изпаряване и понижаване на температурата на кондензация на хладилния агент.

**Режим на загряване:**



Фиг. 8.10

Топлинната помпа, работеща в режим на загряване е представена на фиг. 8.10. Разликата между двата режима е, че реверсивната клапа насочва сгъстените пари на хладилния агент към вътрешния топлообменник. Я случая той работи като кондензатор и отделя топлинна енергия. Топлината се предава на въздуха, който циркулира през серпantinата и топлият въздух се насочва към помещението. Външният топлообменник изпълнява ролята на изпарител. Течният хладилен агент преминава през втората разширителна клапа, предвижва се към първата разширителна клапа, където се разширява в изпарителя. Трансформира се в пара и поглъща количество топлина от околния въздух.

Отношението на предаденото на по-топлото тяло количество топлина  $Q_1$  към вложената енергия се нарича **коефициент на трансформация**:

$$(9) \quad \eta'' = \frac{Q_1}{A} \leq \frac{T_1}{T_1 - T_2}$$

**8. 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**.

$$(10) \quad \sum \frac{Q}{T} = 0$$

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 (10) може да се обобщи и за квазистатичен цикъл, който не се състои от адиабати и изотерми.

$$(11) \quad \oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

Формула (11) представлява математическия израз на теоремата на Клаузиус – за квазистатичен кръгов процес контурния интеграл от приведеното количество топлина е равен на нула.

## 9. Ентропия и втори принцип на термодинамика за квазистатични процеси

От теоремата на Клаузиус е ясно, че 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.

$$(12) \quad dS = \frac{\delta Q_{\text{квазист}}}{T}$$

Равенство (12) 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:

$$(13) \quad \Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

## 10. 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

$$(14) \quad \oint \frac{\delta Q_{\text{неравн.}}}{T} < 0$$

*Изразът (14) се нарича неравенство на Клаузиус и изразява втория принцип на термодинамиката за неравновесни кръгови процеси.*

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

$$(15) \quad dS \geq \frac{\delta Q}{dT}, \quad \text{или} \quad TdS \geq \delta Q$$

*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  $\delta Q$  с (15), получаваме

$$(16) \quad TdS \geq dU + \delta A.$$

*Израз (16) се нарича основно уравнение на термодинамиката и е обобщена форма на първия и втория принцип на термодинамиката.*

## 11. 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:

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

където  $y = p, V$ . По такъв начин е възможно да се определи само разликата на ентропията  $\Delta S$ . 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 ѝ 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  $\Delta S$ , 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 измереня 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.