

Лекция 09. Первое начало термодинамики.
Теплоемкость идеального газа. Адиабатический
процесс. Уравнение Пуассона. Циклы. Тепловые
машины, их кпд. Второе начало термодинамики.
Энтропия. Закон возрастания энтропии. Третье
начало термодинамики

Штыгашев А.А.

Новосибирск, НГТУ

Задачей термодинамики является исследование свойств материальных тел, характеризующихся макроскопическими параметрами на основе общих законов термодинамики, без выявления микроскопических механизмов изучаемых явлений.

Термодинамика основана на трех началах:

- 1. Первое начало термодинамики является законом сохранения энергии в термодинамике.
- 2. Второе начало термодинамики характеризует направление развития процессов в термодинамических системах.
- 3. Третье начало термодинамики накладывает ограничение на процессы, утверждая невозможность процессов, приводящих к достижению термодинамического нуля температуры.

Все параметры состояния макросистемы делятся на внутренние и внешние параметры.

- Внешними параметрами называют параметры, которые фиксируют внешние условия для макросистемы.
- Внутренними параметрами называют те, которые устанавливаются в результате фиксации внешних условий.

Внутренняя энергия U является функцией состояния и при ТД равновесии имеет определенное значение.

Внутренняя энергия U есть функция p, T, V, N_i , причем p, V, T не являются независимыми и связаны уравнением состояния, а для замкнутой ТД системы число частиц фиксировано, поэтому внутренняя энергия такой системы зависит от пары макропараметров типа

$$U = U(p, V) \text{ или}$$

$$U = U(p, T) \text{ или}$$

$$U = U(V, T).$$

Пусть $F = F(x, y)$, где x и y некоторые ТД параметры.
Если приращение σ можно представить в виде

$$\sigma = F(x + dx, y + dy) - F(x, y) \quad (1)$$

и обозначая приращение $\sigma \equiv dF(x, y)$, запишем

$$dF(x, y) = \frac{\partial F}{\partial x} dx + \frac{\partial F}{\partial y} dy \quad (2)$$

Такое представление **не всегда возможно** и тогда приращение обозначаем как $\sigma \equiv \delta F(x, y)$.

Основное отличие dF от δF заключается в том:

- dF

$$\Delta F = \int_1^2 dF = F_2 - F_1 \quad (3)$$

то есть не зависит от пути интегрирования, а определяется начальным 1 и конечным состоянием 2, функция F называется **функцией состояния**

- δF

необходимо определять сам процесс перехода от начального состояния 1 к конечному 2, т.е F будет **функцией процесса**.

Внутренняя энергия идеального газа

Джоуль в своих опытах показал, что для идеального газа внутренняя энергия зависит только от сорта газа и температуры

Пусть N -число молекул

$$U = \langle \varepsilon \rangle N = \left(\frac{i}{2} k_B T \right) N = \left(\frac{i}{2} k_B N_A T \right) \frac{N}{N_A} = \frac{i}{2} \frac{m}{\mu} R T \quad (4)$$

Чтобы изменить объем, занимаемым газом, надо совершить работу A .

$$\delta A = \mathbf{F} d\mathbf{r}$$

$$\delta A = p S dx$$

$$\delta A = p dV$$

но $p = p(V, T)$, то при $V_1 \rightarrow V_2$ можно разными путями менять параметр T , следовательно, работа является **функцией процесса**

Работа при расширении (сжатии) газа есть

$$A_{12} = \int_1^2 p dV \quad (5)$$

Работа газа при расширении газа положительна, а работа среды над газом — отрицательна.

Теплотой называется такая форма передачи энергии, при которой осуществляется непосредственный обмен энергией между хаотически движущимися частицами взаимодействующих тел.

При этом за счет переданной телу энергии усиливается тепловое движение частиц тела, т.е. увеличивается внутренняя энергия.

Мерой энергии, переданной в форме теплоты в процессе теплообмена, служит величина, которая называется **количеством теплоты** или **теплотой** Q .

Теплота, как и работа, **не является** видом энергии, это **форма её передачи**.

Теплота и работа являются качественно неравноценными формами передачи энергии:

- в форме работы передается энергия **упорядоченного** движения частиц
- в форме теплоты передается энергия **неупорядоченного** движения частиц тела

Первое начало термодинамики. Закон сохранения энергии

Количество теплоты Q , сообщенная системе, расходуется на изменение её внутренней энергии ΔU и на совершение системой работы против внешних сил A :

$$Q = \Delta U + A \quad (6)$$

Теплоемкость

Теплоемкостью C тела называют отношение элементарного количества теплоты δQ , сообщенного телу в каком-либо процессе к соответствующему изменению температуры тела dT

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \quad (7)$$

- Теплоемкость единицы массы вещества называют **удельной теплоемкостью c**

$$c = \frac{1}{m} \frac{\delta Q}{dT} \quad (8)$$

- Теплоемкость моля вещества называют **молярной теплоемкостью C_μ**

$$C_\mu = \frac{1}{\nu} \frac{\delta Q}{dT} \quad (9)$$

Причем

$$C = \nu C_\mu = mc, \quad C_\mu = \mu c \quad (10)$$

1. Теплоемкость при постоянном объеме

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V, \quad dV = 0 \rightarrow \delta A = 0 \quad (11)$$

Учитывая, что

$$\delta Q = dU + \delta A,$$

$$\delta A = 0, \quad dU = \nu \frac{i}{2} R dT$$

получаем

$$C_V = \left(\frac{dU + \delta A}{dT} \right)_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V = \nu \frac{i}{2} R, \quad (12)$$

2. Теплоемкость при постоянном давлении

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p \quad (13)$$

$$C_p = \left(\frac{dU + \delta A}{dT} \right)_p = \left(\frac{dU + pdV}{dT} \right)_p = \left(\frac{dU}{dT} \right)_p + p \left(\frac{dV}{dT} \right)_p \quad (14)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \nu \frac{i}{2} R \quad (15)$$

Уравнение Майера для идеального газа

$$C_p = \nu \frac{i}{2} R + p \left(\frac{dV}{dT} \right)_p \quad (16)$$

и, учитывая, что

$$pV = \nu RT$$
$$p \left(\frac{dV}{dT} \right)_p = p \frac{\nu R}{p} = \nu R$$

Для одного моля идеального газа ($\nu = 1$) соотношение

$$C_p = C_V + R \quad (17)$$

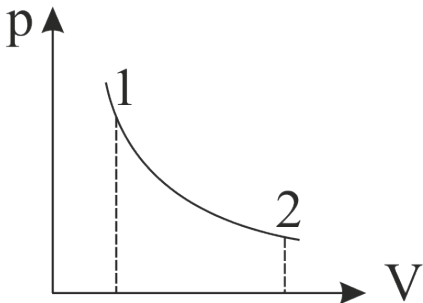
называется **уравнением Майера** и

$$C_p = \frac{i}{2} R + R = \frac{i + 2}{2} R \quad (18)$$

Работа при изотермическом процессе $T = \text{const}$

Учитывая, что $T = \text{const}$ и $p = \nu RT/V$

$$A_{12} = \int_1^2 p dV = \nu RT \int_1^2 \frac{dV}{V} = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (19)$$



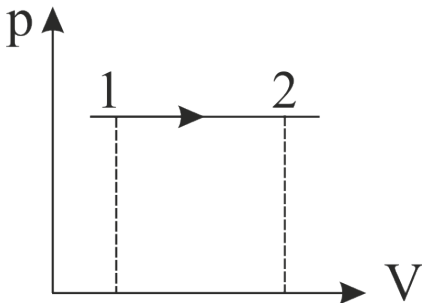
$$\Delta U_{12} = 0 \quad (20)$$

$$Q_{12} = A_{12} \quad (21)$$

Работа при изобарическом процессе $p = \text{const}$

Учитывая, что $p = \text{const}$ и $p = \nu RT/V$

$$A_{12} = \int_1^2 p dV = p \int_1^2 dV = p(V_2 - V_1) = \nu R(T_2 - T_1) \quad (22)$$



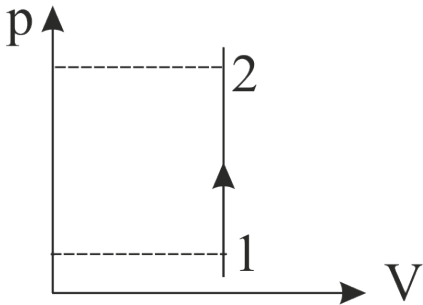
$$\Delta U_{12} = C_V(T_2 - T_1) \quad (23)$$

$$Q_{12} = \Delta U_{12} + A_{12} = C_p(T_2 - T_1) \quad (24)$$

Работа при изохорическом процессе $V = \text{const}$

Учитывая, что $V = \text{const}$, $p = \nu RT/V$, $dV = 0$

$$A_{12} = 0 \quad (25)$$



$$\Delta U_{12} = C_V(T_2 - T_1) \quad (26)$$

$$Q_{12} = \Delta U_{12} = C_V(T_2 - T_1) \quad (27)$$

Адиабатический процесс

Процесс, происходящий в системе без теплообмена с внешней средой, называется адиабатическим процессом.

Из первого начала термодинамики с учетом условия адиабатического процесса $\delta Q = 0$ для данной массы m запишем

$$0 = \nu C_V dT + p dV \quad (28)$$

$$p dV = \nu R T \frac{dV}{V}$$

$$0 = \nu C_V dT + \nu R T \frac{dV}{V}$$

$$0 = C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}$$

Из уравнения Майера запишем $R = C_p - C_V$, тогда

$$0 = C_V \frac{dT}{T} + (C_p - C_V) \frac{dV}{V} \quad (29)$$

$$0 = \frac{dT}{T} + \left(\frac{C_p}{C_V} - 1 \right) \frac{dV}{V} \quad (30)$$

$$\ln T + (\gamma - 1) \ln V = \text{const} \quad (31)$$

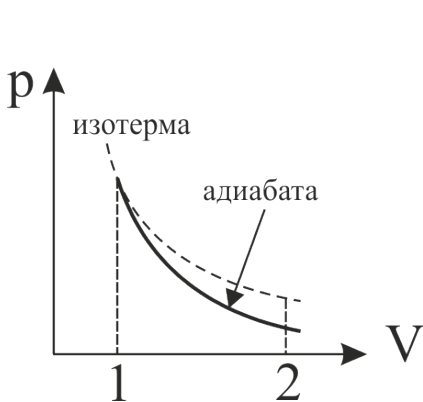
где $\gamma = C_p/C_V$ - показатель адиабаты.

Уравнение адиабаты идеального газа

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}, \quad pV^{\gamma} = \text{const}, \quad T^{\gamma}p^{1-\gamma} = \text{const} \quad (32)$$

Второе уравнение адиабаты называется **уравнением Пуассона**.

Работа при адиабатическом процессе



$$A_{12} = \int_1^2 p dV \quad (33)$$

$$pV^\gamma = p_1 V_1^\gamma, \quad p = \frac{p_1 V_1^\gamma}{V^\gamma} \quad (34)$$

$$TV^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1}$$

$$A_{12} = \frac{p_1 V_1}{\gamma - 1} \left(1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right) \quad (35)$$

$$A_{12} = \frac{m}{\mu} \frac{R}{\gamma - 1} (T_1 - T_2) \quad (36)$$

Циклические процессы

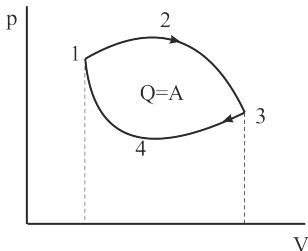
Циклическим процессом называют термодинамический процесс, в котором начальное и конечное состояния совпадают.

Циклический процесс графически изображается замкнутой кривой.

Различают циклические процессы, развивающиеся:

- по часовой стрелке - тепловая машина;
- против часовой стрелки - холодильник.

Полезная работа цикла равна сумме работ расширения и сжатия газа (рабочего тела)



$$A_{12341} \equiv \oint_{12341} p dV = A_{123} - |A_{341}| \quad (37)$$

Рассмотрим дифференциальную запись закона сохранения энергии и проинтегрируем по циклу

$$\oint \delta Q = \oint dU + \oint \delta A \quad (38)$$

Первое слагаемое не дает вклада, т.к. является функцией состояния, соответственно,

$$\oint dU = U_1 - U_1 = 0 \quad (39)$$

Второе слагаемое:

$$\oint \delta A \equiv A = \oint \delta Q = Q_{123} - Q_{341} \quad (40)$$

Вся работа за цикл, совершается за счет теплоты с которой система обменивается с внешней средой:

- На этапе расширения теплота $Q_{123} \equiv Q_1$ поступает в систему
- На этапе сжатия $Q_{341} \equiv Q_2$ теплота удаляется из системы

Полезная работа, совершенная за цикл, совершается за счет разности теплоты, поступающей в систему от нагревателя и отданной холодильнику.

Если цикл осуществляется по часовой стрелке, то в систему поступает больше теплоты, чем удаляется из нее, результирующая работа по циклу положительная, такой цикл называется прямым, в котором рабочее тело (газ) совершает работу над внешними телами за счет сообщенной теплоты Q_1 (имеется нагреватель).

По такому циклу работают тепловые машины.

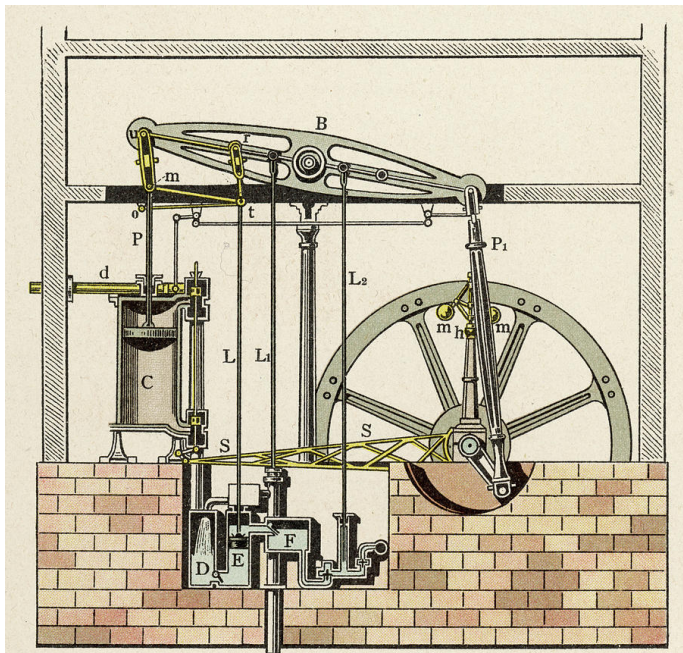
Если цикл осуществляется против часовой стрелки, то в систему поступает меньше теплоты, чем удаляется из нее, результирующая работа по циклу отрицательная, такой цикл называется обратным, в котором от холодильника отбирается теплота Q_2 и передается рабочему телу (газа), а затем рабочим телом отдается теплота нагревателю Q_1 . Производится передача теплоты от холодильника нагревателю за счет совершения внешними силами работы

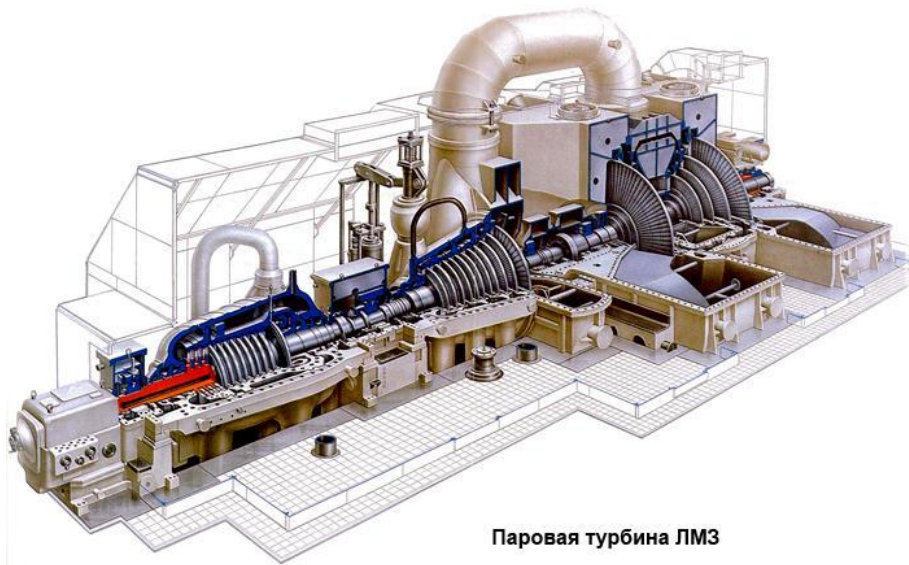
По такому циклу работают холодильные машины.

Тепловая машина, работающая по циклу Карно

Исторически, изобретение тепловых машин привело к промышленной революции (век пара), а ранние конструкции таких машин работали по весьма несовершенным с точки зрения эффективности циклам. Было установлено, что любая тепловая машина состоит из трех элементов:

- рабочего тела (газ);
- теплового резервуара — нагревателя;
- теплового резервуара — холодильника.

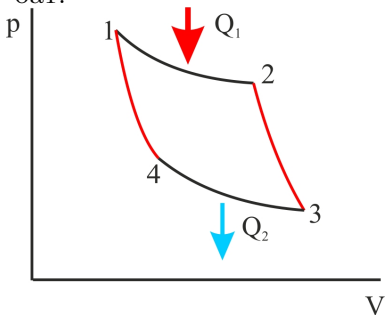




Паровая турбина ЛМЗ

Тепловая машина, работающая по циклу Карно

В начале 19 века Сади Карно предложил конструкцию идеальной машины, рабочий цикл которой состоял из двух изотерм и двух адиабат:



Найдем полную работу A_{12341} и обмен теплотой между рабочим телом и внешней средой за цикл. Рассмотрим элементы цикла:

- 1-2 $T_1 = \text{const}$
- 2-3 $Q_{23} = 0$
- 3-4 $T_2 = \text{const}$
- 1-2 $Q_{41} = 0$

1-2 $T_1 = \text{const}$ Изотермическое расширение газа

Изотермическое расширение газа при температуре T_1 нагревателя, при котором нагреватель передает рабочему телу теплоту Q_1

$$Q_{12} \equiv Q_1 = \Delta U_{12} + A_{12} \quad (41)$$

$$\Delta U_{12} = 0 \quad (42)$$

$$Q_1 = A_{12} \quad (43)$$

$$A_{12} = \frac{m}{\mu} R T_1 \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad (44)$$

2-3 $Q_{23} = 0$ Адиабатическое расширение газа

Адиабатическое расширение газа, при этом температура газа понижается от температуры T_1 нагревателя до T_2 холодильника.

$$Q_{23} = 0, \quad (45)$$

$$0 = \Delta U_{23} + A_{23} \quad (46)$$

$$\Delta U_{23} = -A_{23} \quad (47)$$

$$A_{23} = \frac{m}{\mu} \frac{R}{\gamma - 1} (T_1 - T_2) \quad (48)$$

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}, \quad \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_2}{V_3} \right)^{\gamma-1} \quad (49)$$

$$\frac{V_2}{V_3} = \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} \quad (50)$$

3-4 $T_2 = \text{const}$ Изотермическое сжатие газа

Изотермическое сжатие газа при температуре T_2 холодильника, которому рабочее тело передает теплоту Q_2 .

$$Q_{34} \equiv Q_2 = \Delta U_{34} + A_{34} \quad (51)$$

$$\Delta U_{34} = 0 \quad (52)$$

$$Q_2 = A_{34} \quad (53)$$

$$A_{34} = \frac{m}{\mu} RT_2 \ln \left(\frac{V_4}{V_3} \right) \quad (54)$$

4-1 $Q_{41} = 0$ Адиабатическое сжатие газа

Адиабатическое сжатие газа, при этом температура газа повышается до температуры T_1 нагревателя.

$$Q_{41} = 0, \quad (55)$$

$$0 = \Delta U_{41} + A_{41} \quad (56)$$

$$\Delta U_{41} = -A_{41} \quad (57)$$

$$A_{41} = \frac{m}{\mu} \frac{R}{\gamma - 1} (T_2 - T_1) \quad (58)$$

$$T_2 V_4^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1}, \quad \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_4} \right)^{\gamma-1} \quad (59)$$

$$\frac{V_1}{V_4} = \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} \quad (60)$$

Итак, получаем, что суммарная работа на участках 23 и 41 равна нулю, действительно

$$A_{23} + A_{41} = \frac{m}{\mu} \frac{R}{\gamma - 1} (T_1 - T_2) + \frac{m}{\mu} \frac{R}{\gamma - 1} (T_2 - T_1) = 0 \quad (61)$$

Учитывая, что из равенства правых частей

$$\frac{V_1}{V_4} = \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} \quad (62)$$

и

$$\frac{V_2}{V_3} = \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} \quad (63)$$

следует равенство левых

$$\frac{V_1}{V_4} = \frac{V_2}{V_3} \rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \quad (64)$$

Для оставшейся ненулевой работы A получаем

$$A = A_{12} + A_{34} = \frac{m}{\mu} R T_1 \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) + \frac{m}{\mu} R T_2 \ln \left(\frac{V_4}{V_3} \right) \quad (65)$$

$$A = \frac{m}{\mu} R \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) (T_1 - T_2) \quad (66)$$

Коэффициент полезного действия η

Эффективность любой тепловой машины характеризуется коэффициентом полезного действия (кпд) равного

$$\eta = \frac{A}{Q_1} \quad (67)$$

где Q_1 - количество теплоты, полученной от нагревателя. Согласно закону сохранения энергии работа $A = Q_1 - Q_2$, тогда

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \quad (68)$$

Кпд тепловой машины всегда меньше единицы!

КПД тепловой машины Карно

КПД идеальной тепловой машины, работающей по циклу Карно равен

$$\eta^* = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{A}{Q_1} = \frac{\frac{m}{\mu} R \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) (T_1 - T_2)}{\frac{m}{\mu} R T_1 \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)} \quad (69)$$

и

$$\eta^* = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} < 1 \quad (70)$$

- Теорема Карно (1). КПД идеального цикла Карно не зависит от рода рабочего тела.
- Теорема Карно (2). При одинаковых максимальных температурах нагревателя и минимальных температурах холодильника КПД любой тепловой машины меньше КПД тепловой машины, работающей по циклу Карно.

Второе начало термодинамики (Кельвин)

Кпд любой тепловой машины не может быть больше единицы, но можно поставить вопрос, возможен ли такой круговой процесс при котором $\eta = 1$, т.е. когда вся теплота, поступившая от нагревателя, превращалась в работу?

Второе начало термодинамики (формулировка Кельвина). **Невозможен циклический процесс, единственным результатом которого является производство работы и обмен теплотой с одним тепловым резервуаром.**

Второе начало термодинамики (Клаузиус)

Второе начало термодинамики (формулировка Клаузиуса).

Невозможен циклический процесс, единственным результатом которого была бы передача теплоты от менее нагретого тела к более нагретому телу.

Неравенство Клаузиуса

Согласно теореме Карно, кпд любой тепловой машины не превышает кпд тепловой машины, работающей по циклу Карно при одинаковых температурах нагревателя и холодильника, поэтому

$$\frac{Q_1^+ - Q_2^-}{Q_1^+} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} < 1 \quad (71)$$

где (+) – отмечена теплота, полученная от нагревателя, а (-) – теплота, отданная холодильнику.

$$\frac{Q_1^+}{T_1} - \frac{Q_2^-}{T_2} \leq 0 \quad (72)$$

- **неравенство Клаузиуса** или с учетом $Q_1 = |Q_1^+|$ и $Q_2 = -|Q_1^-|$

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \quad (73)$$

Неравенство Клаузиуса

Отношение изотермической теплоты к абсолютной температуре, при которой происходит теплообмен, называется **приведенной теплотой**. Неравенство Клаузиуса показывает, что алгебраическая сумма приведенных теплот в машине, работающей по циклу Карно, меньше или равна нулю. Знак равенства относится к обратимой машине. Этот результат можно обобщить и записать в интегральной форме.

- Для обратимых процессов

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (74)$$

- Для любых процессов (обратимых и необратимых) справедливо неравенство Клаузиуса

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad (75)$$

Энтропия идеального газа

Для одного моля идеального газа и равновесного процесса

$$dU = C_V dT \quad (76)$$

$$\delta A = p dV = \frac{RT}{V} dV \quad (77)$$

$$\delta Q = dU + \delta A \quad (78)$$

$$\frac{\delta Q}{T} = \frac{dU + \delta A}{T} \quad (79)$$

$$\frac{\delta Q}{T} = C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} \quad (80)$$

$$\frac{\delta Q}{T} = C_V d \ln T + R d \ln V + \text{const} \quad (81)$$

$$\frac{\delta Q}{T} = d(C_V \ln T + R \ln V) \quad (82)$$

Раз в правой части находится полный дифференциал, то левая часть является полным дифференциалом и, соответственно, **функцией состояния**, которую обозначают как

$$dS \equiv \frac{\delta Q}{T} \quad (83)$$

Функция S называется **энтропией** идеального газа (Клаузиус, 1865). Формулой (83) определяется изменение энтропии, но её абсолютное значение известно с точностью до аддитивной постоянной (аналогия с определением потенциальной энергии).

Второе начало термодинамики как закон возрастания энтропии

Для любых процессов (обратимых и необратимых) справедливо неравенство Клаузиуса

$$S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \quad (84)$$

- Для адиабатически изолированных неравновесных процессов ($\delta Q = 0$) следует $S_2 - S_1 > 0$ и $S_2 > S_1$
- Для адиабатически изолированных равновесных процессов ($\delta Q = 0$) следует $S_2 - S_1 = 0$ и $S_2 = S_1$
- Для неравновесных процессов - $\delta Q < TdS$;
- Для равновесных процессов - $\delta Q = TdS$.

Второе начало термодинамики как закон возрастания энтропии

Если система адиабатически изолирована, то энтропия состояния 2 больше или равна энтропии состояния 1. Такой вывод приводит к следующей формулировке второго начала термодинамики (закон возрастания энтропии):

Энтропия адиабатически изолированной системы либо возрастает, либо остается неизменной.

Второе начало ТД утверждает:

- о наличии ТД параметра - энтропии S у всякой равновесной системы;
- о неубывании энтропии S в ТД процессах в изолированных или адиабатически изолированных системах.

Тепловая смерть Вселенной

Если $S_2 < S_1$, то переход адиабатически изолированной системы из состояния 1 в состояние 2 невозможен, так как такой переход сопровождался бы уменьшением энтропии, тогда как обратный адиабатический переход разрешен в соответствии со вторым началом термодинамики.

Второе начало термодинамики определяет направление развития процессов в любых замкнутых системах, возможных в Природе (**стрела времени**).

В свое время осознание этого факта привело Клаузиуса (1865) к развитию концепции «Тепловой смерти Вселенной».

Если рассматривать Вселенную как замкнутую ТД систему, то направление любых термодинамических процессов в ней таково, что энтропия стремится к максимальному значению, по достижению которого все процессы во Вселенной прекращаются (наступает хаос). Наша Вселенная является открытой системой и второй закон термодинамики к ней как целому неприменим.

Физический смысл энтропии

Любая макроскопическая характеристика системы является средним значением соответствующей физической величины по микросостояниям системы.

Любое макросостояние системы может быть реализовано большим числом разных микросостояний.

Число различных микросостояний Γ (число способов распределения различных микросостояний), соответствующих данному макросостоянию, называется статистическим весом макросостояния.

Постоянная $k_B = R/N_A = 1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К называется постоянной Больцмана.

Больцман определил энтропию так

$$S = k_B \ln \Gamma \quad (85)$$

Энтропия S определяется натуральным логарифмом числа микросостояний Γ , посредством которых реализуется данное макросостояние.

Чем более упорядоченное состояние, тем меньше число микросостояний, которыми осуществляется данное макросостояние.

Для идеального кристаллического состояния при температуре абсолютного нуля существует только одно микросостояние $\Gamma = 1$, следовательно, энтропия такого состояния равно нулю.

Для более разупорядоченной системы макросостояние реализуется большим числом микросостояний, следовательно, **энтропия есть мера разупорядоченности системы.**

В состоянии равновесия замкнутой системы энтропия достигает максимального значения, поскольку равновесное состояние есть наиболее вероятное состояние. Замкнутая система, предоставленная самой себе, эволюционирует в направлении равновесного состояния, которая имеет максимальную энтропию.

Третье начало термодинамики

В 1906 году В.Нернст сформулировал тепловую теорему, которая в более современной интерпретации, звучит так:

- 1. При приближении к абсолютному нулю температуры энтропия стремиться к определенному конечному пределу
- 2. Все процессы при абсолютном нуле температуры, переводящие систему из одного равновесного состояния в другое равновесное состояние, происходят без изменения энтропии.

Это и есть формулировка третьего начала термодинамики.

- Не тривиальность первой части формулировки следует из того, что в интеграле

$$\Delta S = S - S_0 = \int_{T_0}^T \frac{\delta Q}{T} \quad (86)$$

температура стоит в знаменателе и при $T \rightarrow 0$ интеграл будет иметь конечное значение в зависимости от поведения числителя δQ , которая является функцией процесса, первая часть теоремы Нернста гарантирует конечность интеграла.

- Не тривиальность второй части формулировки следует из утверждения, что интеграл, то есть изменение энтропии при $T \rightarrow 0$ не зависит от параметров конечного состояния.

Эквивалентная формулировка третьего начала термодинамики:
при помощи **конечной** последовательности термодинамических процессов нельзя достичь температуры равной абсолютному нулю!
Абсолютный нуль температуры не достижим!

КПД какой тепловой машины больше (при одинаковых температурах нагревателя и холодильника):

- 1. Паровая машина паровоза
- 2. Паровая машина ТЭЦ
- 3. Тепловая машина Карно