

Из этой теоремы можно вывести несколько важных следствий. *то-первых, никакими способами нельзя достичь абсолютного нуля* (недостижимость абсолютного нуля) и, во-вторых, теплоемкость, коэффициент теплового расширения и некоторые другие аналогичные величины должны стремиться к нулю при температуре, стремящейся к нулю. Теорема Нернста — Планка имеет большое значение для изучения химических реакций (см. гл. 4, § 15).

Если говорить об истории вопроса, то эта теорема была выведена из целого ряда экспериментальных фактов и поэтому представляет собой, как и другие законы термодинамики, эмпирически установленный принцип. Вместе с нулевым, первым и вторым законами он образует систему основных аксиом, на которых покоится логическая схема термодинамики.

С точки зрения статистической механики, в которой используется атомистический подход, третий закон является следствием квантовомеханической природы микроскопического движения материи.

## § 6. Равновесие двух систем

Если две системы  $A$  и  $B$  находятся в термодинамическом контакте, то в зависимости от природы контакта возможны следующие условия равновесия:

1) механическое взаимодействие (механическое равновесие):

$$p_A = p_B \text{ и т. д. } ^1); \quad (3.26a)$$

2) тепловое взаимодействие (тепловой обмен):  $T_A = T_B$ ; (3.26б)

3) материальное взаимодействие (обмен частицами вещества):

$$\mu_j^A = \mu_j^B. \quad (3.26в)$$

**Доказательство.** Если мы рассматриваем изолированную систему, то условие равновесия для составной системы имеет вид (см. гл. 2, § 10)

$$S_A + S_B = \max. \quad (3.27)$$

Поскольку система  $A + B$  является изолированной, имеем также дополнительные условия

$$U_A + U_B = \text{const}, \quad V_A + V_B = \text{const}, \quad N_j^A + N_j^B = \text{const}, \\ j = 1, 2, \dots$$

<sup>1)</sup> В случае неплоской границы и отличного от нуля поверхностного натяжения давление не будет одинаковым. Подобные случаи здесь не рассматриваются (см. гл. 4, § 3).

Эти условия можно записать следующим образом:

$$\delta S_A + \delta S_B = 0, \quad (3.27')$$

$$\delta U_A + \delta U_B = 0, \quad \delta V_A + \delta V_B = 0, \quad \delta N_j^A + \delta N_j^B = 0, \\ j = 1, 2, \dots \quad (3.27'')$$

С помощью (3.6) перепишем соотношение (3.27') в виде

$$\frac{\delta U_A}{T_A} + \frac{p_A}{T_A} \delta V_A - \sum \frac{\mu_j^A}{T_A} \delta N_j^A + \frac{\delta U_B}{T_B} + \frac{p_B}{T_B} \delta V_B - \sum \frac{\mu_j^B}{T_B} \delta N_j^B = 0$$

или, учитывая (3.27''),

$$\left( \frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) \delta U_A + \left( \frac{p_A}{T_A} - \frac{p_B}{T_B} \right) \delta V_A - \sum \left( \frac{\mu_j^A}{T_A} - \frac{\mu_j^B}{T_B} \right) \delta N_j^A = 0.$$

Условия (3.26а) — (3.26в) можно получить отсюда, рассматривая различные возможные изменения состояния при заданных ограничениях.

### § 7. Условия равновесия для заданного термостата

Условие теплового равновесия было сформулировано в гл. 2, § 10, и гл. 3, § 6. Подойдем теперь к нему с более общей точки зрения.

*Общее условие равновесия.* Пусть рассматриваемая система находится в контакте с термостатом, характеризующимся температурой  $T^{(e)}$ , давлением  $p^{(e)}$ , химическим потенциалом  $j$ -го компонента  $\mu_j^{(e)}$  ( $j = 1, 2, \dots$ ), и пусть на нее действуют силы  $X_i^{(e)}$ . Если состояние системы претерпевает виртуальное смещение, определяемое величинами  $\delta U$ ,  $\delta S$ ,  $\delta V$ ,  $\delta N_j$  ( $j = 1, 2, \dots$ ) и  $\delta x_i$  ( $i = 1, 2, \dots$ ) при вышеупомянутых условиях, то в соответствии с первым законом [см. (1.5)] имеем

$$\delta'Q = \delta U + p^{(e)} \delta V - \sum_i X_i^{(e)} \delta x_i - \sum_j \mu_j^{(e)} \delta N_j.$$

В силу второго закона такое смещение не может реализоваться, если

$$\delta U - T^{(e)} \delta S + p^{(e)} \delta V - \sum_i X_i^{(e)} \delta x_i - \sum_j \mu_j^{(e)} \delta N_j > 0. \quad (3.28)$$

Это и есть условие равновесия в его наиболее общей форме.