

ΧΗΜΙΚΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

5. Ο ΤΡΙΤΟΣ ΝΟΜΟΣ. ΤΟ ΟΡΙΑΚΟ ΤΟΥ ΑΠΟΛΥΤΟΥ ΜΗΔΕΝΟΣ

14^η Διάλεξη: Τετάρτη 12.11, 11.15 – 12.30

3^{ος} Νόμος (Nernst, Planck)

Η εντροπία, S , κάθε συστήματος γίνεται μηδέν (τείνει στο μηδέν) στην κατάσταση για την οποία:

$$T \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} = 0$$

Διατύπωση
Planck

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$$

Nernst:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0$$

Αξιολόγηση-Εφαρμογές του 3^{ου} Νόμου

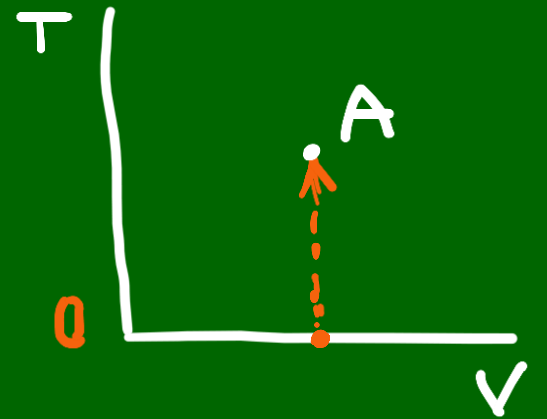
3^{ος} N: μια σειρά από μερικές παραγωγούς που περιέχουν την S μηδενίζονται για " $T=0$ "

π.χ. $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V, \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P, \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \dots$

(α) H C_V

Θεωρούμε μια ισόχωρη ($V:στ$) διεργασία που αρχίζει από $T=0$ (όπου: $S=0$).

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \cancel{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV} \quad (V:στ)$$



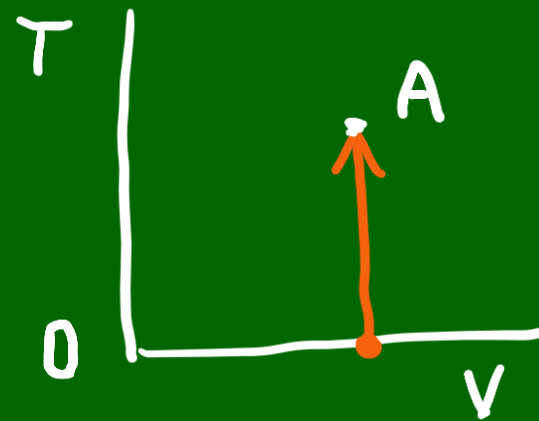
$$\text{δνλ.: } dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT \Rightarrow$$

$$\Delta S = S_A - \cancel{S_{T=0}} = \int_0^{T_A} \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V}_{\substack{=0 \\ 3^{\text{ο}} \text{ Ν}}} dT$$

$$\Rightarrow S_A = \int_0^{T_A} \frac{C_V}{T} dT$$

Η S_A είναι
ορισμένη

Το ολοκλήρωμα
 $\Rightarrow$ πρέπει να οριστεί
τόσο στο άνω (✓)
όσο και στο κάτω οριο



$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{C_V}{T}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{C_P}{T}$$

$$\Rightarrow \begin{matrix} C_V \rightarrow 0 \\ \text{για} \\ T \rightarrow 0 \end{matrix}$$

$$\Rightarrow \lim_{T \rightarrow 0} C_v = 0$$

(β) Η C_p

Εδώ, θα θεωρήσουμε μια ισοβαρή (P :στ.) διεργασία με αρχική $T=0$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP \Rightarrow \Delta S = S_A - S_0 = \int_0^{T_A} \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P}_{C_p} dT$$

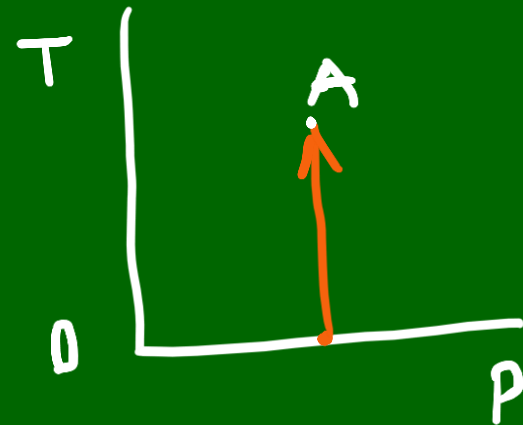
$3N$

$$\Rightarrow S_A = \int_0^{T_A} \frac{C_p}{T} dT$$

Όμοια με πριν:

$$C_p \rightarrow 0$$

για $T \rightarrow 0$



Δηλ.: $\lim_{T \rightarrow 0} C_V = 0$ και $\lim_{T \rightarrow 0} C_P = 0$

Ερώτηση/παγίδα: Για ιδανικό αέριο: $\lim_{T \rightarrow 0} (C_P - C_V) = ?$

~~≠~~ ιδανικά αέρια όταν $T \rightarrow 0$

γ) Ο συντ. θερμ. διαστολή $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$

$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \xrightarrow{\text{1}^\circ \text{σχ. Maxwell}} \alpha = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T$

Για $T \rightarrow 0 \Rightarrow \alpha \rightarrow 0$ 3^ο Ν

Συμβαίνει κάτι ανάλογο με τον κ ?

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (\text{συντελ. ισοθερμικής συμπιεστότητας})$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T \rightarrow 0} \text{ έχει ορισμένη τιμή}$$

$\kappa \not\rightarrow 0$

Αρα, δεν ισχύει κάτι ανάλογο για τον κ

Το ΟΡΙΑΚΟ του ΑΠΟΛΥΤΟΥ ΜΗΔΕΝΟΣ (unattainability of absolute zero)

Έβω ότι έχουμε ένα αέριο (ιδαν.)
στην κατάσταση A

1) Ισοθερμή και αντιστρεψιμή

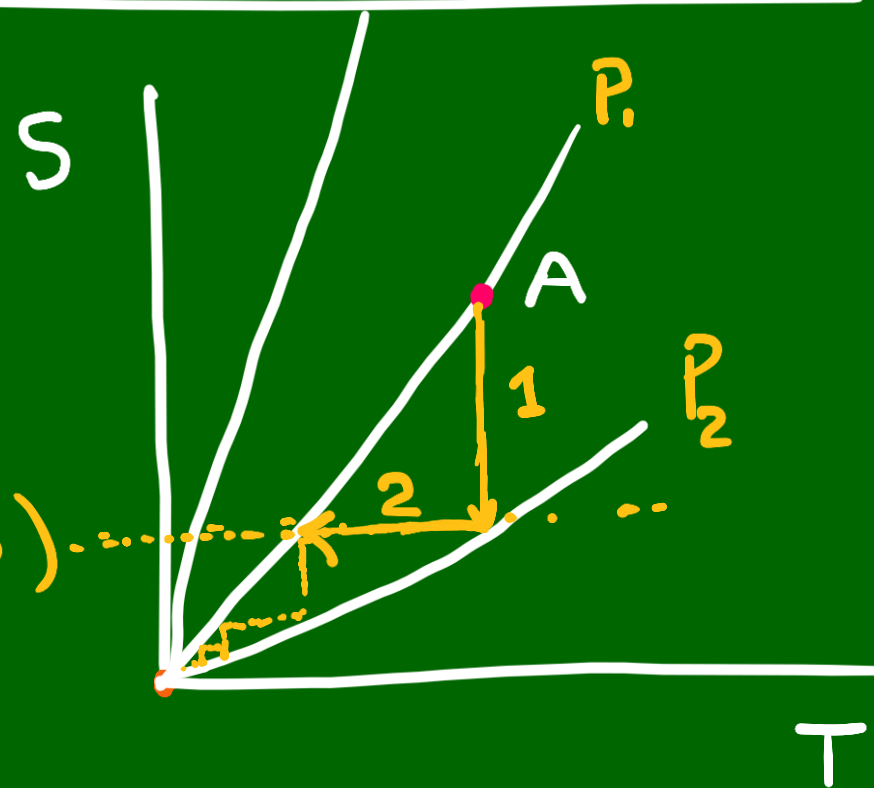
συμπίεση

$$(1) \Rightarrow q < 0$$

$$\Delta S = \frac{q}{T} < 0$$

$$\Delta U = 0 \quad (1)$$

$$w > 0 \quad (\text{διοτι } \Delta V < 0)$$



2) Αδιαβατική & αντιστρεψιμή εκτόνωση

$$\Delta S = 0$$

$$q = 0$$

$$w < 0$$

$$\Rightarrow \Delta U < 0 \Rightarrow \Delta T < 0$$

Παρατηρούμε
λοιπόν ότι η
κατάσταση $T=0$
δεν είναι προσβάσιμη!

Έχουν επηρευθεί
θερμοκρασίες $T \sim 10^{-8}$ K

