Επικαιροποίηση: 13.11.2023

ΧΗΜΙΚΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

5. Ο ΤΡΙΤΟΣ ΝΟΜΟΣ.
ΤΟ ΟΡΙΑΚΟ ΤΟΥ ΑΠΟΛΥΤΟΥ ΜΗΔΕΝΟΣ

15η Διάλεξη: Δευτέρα 13.11, 11.15 – 12.00

3ος 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

$$\boxed{\lim_{T\to 0} S = 0}$$

Nernst:

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

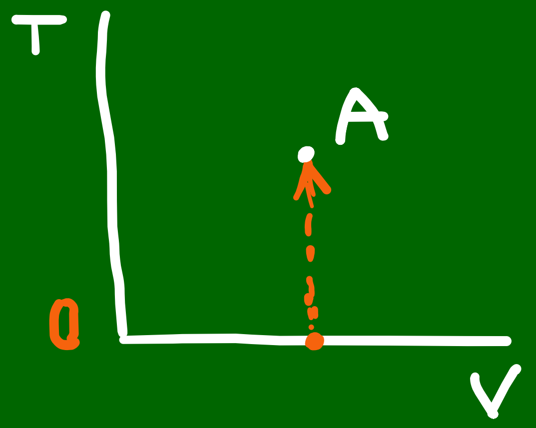
Αξιολόγηση - Εφαρμογές του $3^{ου}$ Νόμου

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

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

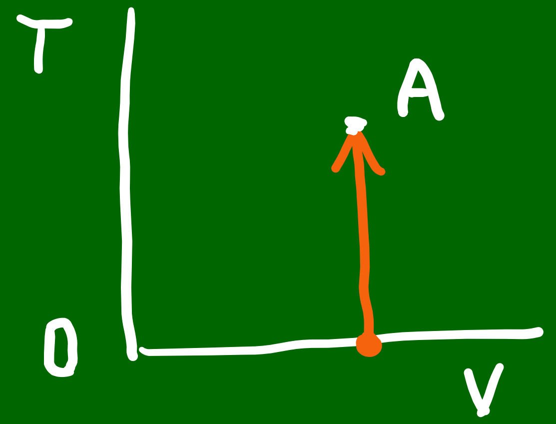
(α) Η C_V

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



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

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



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

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

Η S_A είναι ορισμένη

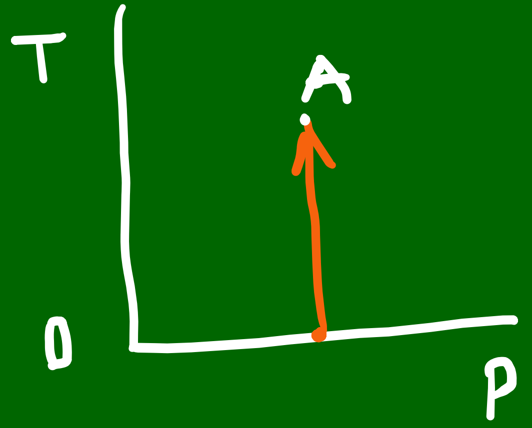
Το ολοκλήρωμα
⇒ πρέπει να ορίζεται
τόσο στο άνω (✓)
όσο και στο κάτω όριο $\Rightarrow C_V \to 0$ για $T \to 0$

$$\boxed{\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V &= \frac{C_V}{T} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p &= \frac{C_p}{T} \end{aligned}}$$

$$\Longrightarrow \lim_{T\to 0} C_V = 0$$

(β) Η C_p

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



$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \cancel{\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP} \Longrightarrow \Delta S = S_A - \underset{3N}{\cancel{S_0}} = \int_0^{T_A} \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P}_{\frac{C_p}{T}} dT$$

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

Όμοια με πριν: $C_p \to 0$ για $T \to 0$

Δηλ.: $\lim_{T\to 0} C_V = 0$ και $\lim_{T\to 0} C_p = 0$

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

∄ ιδανικά αέρια όταν $T \to 0$

γ) Ο συντ. θερμ. διαστολής $a = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

$$a = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \overset{1^η \text{ σχ. Maxwell}}{\Longrightarrow} a = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$$

$3^{ος}$ N

Για $T \to 0 \Longrightarrow a \to 0$

Συμβαίνει κάτι ανάλογο με τον κ ?

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

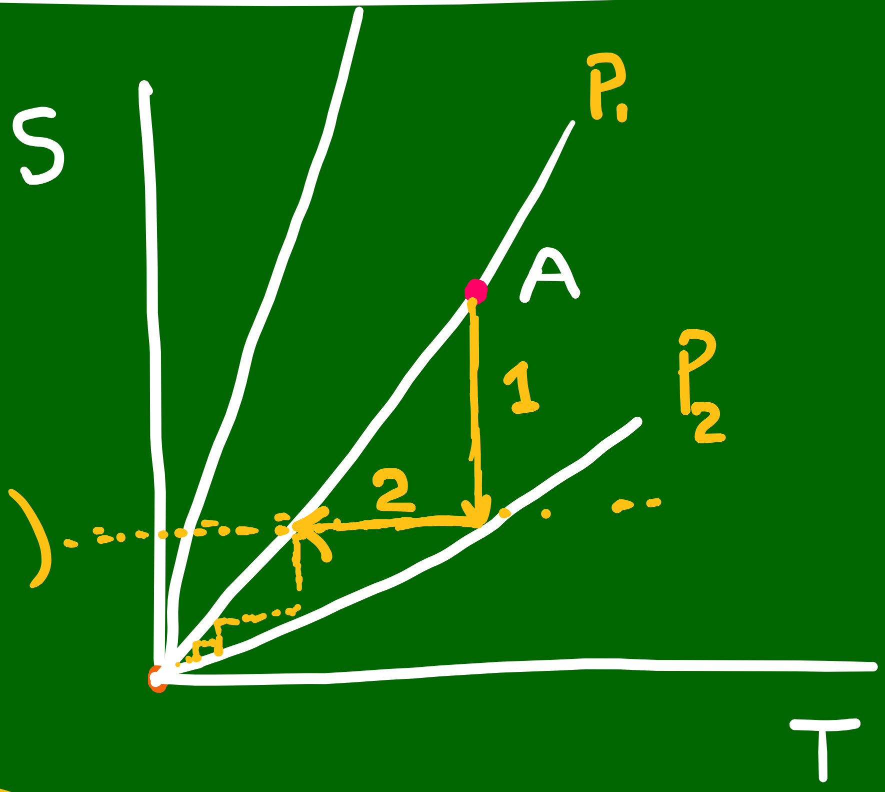
$$\lim_{T\to 0}\kappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T\to 0}$$ έχει ορισμένη τιμή

$$\kappa \not\to 0$$

Άρα, δεν ισχύει κάτι ανάλογο για τον κ

Το ΟΡΙΑΚΟ του ΑΠΟΛΥΤΟΥ ΜΗΔΕΝΟΣ (unattainability of absolute zero)

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



1) Ισόθερμη και αντιστρεπτή συμπίεση

$\Delta U = 0$ (1)

$w > 0$ (διότι $\Delta V < 0$)

(1) $\Rightarrow q < 0$

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

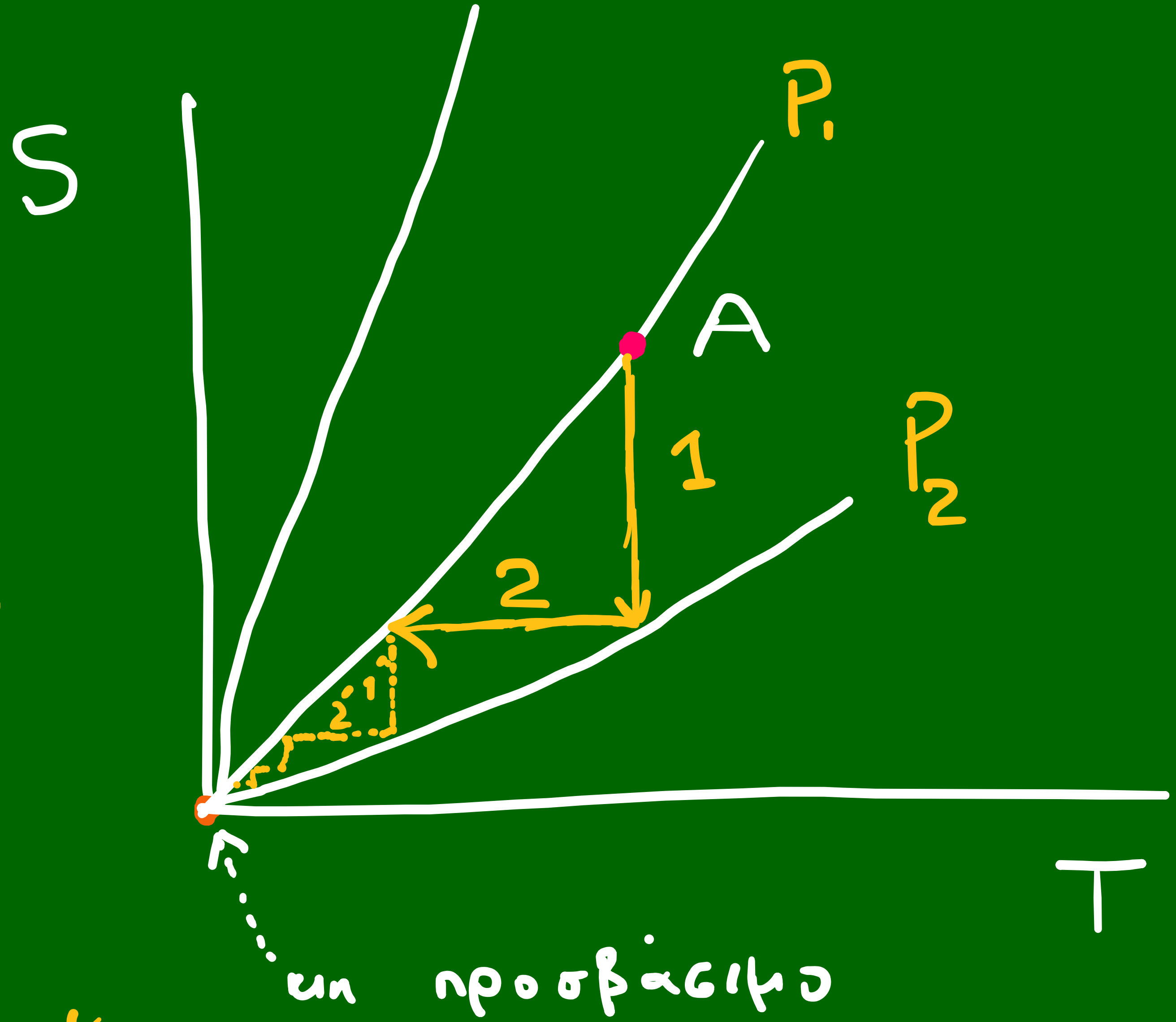
2) Αδιαβατική κ αντιστρεπτή εκτόνωση

$\rightarrow \Delta S = 0$

$q = 0$

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

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



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