

Επικαιροποίηση: 11.11.2024

ΧΗΜΙΚΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

5. Ο ΤΡΙΤΟΣ ΝΟΜΟΣ. ΤΟ ΟΡΙΑΚΟ ΤΟΥ ΑΠΟΛΥΤΟΥ ΜΗΔΕΝΟΣ

15^η Διάλεξη: Δευτέρα 11.11, 11.15 – 12.00

3^{ος} Νόμος (Nernst, Planck)

Η εντροπία, S , κάθε συστήματος γίνεται μηδέν (τείνει στο μηδέν) στην κατάσταση χλιαρής οποια:

οποια:

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

Διατύπωση
Planck

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

Nernst:

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

Αξιολόγηση - Εφαρμογές του 3^{ου} Νόμου

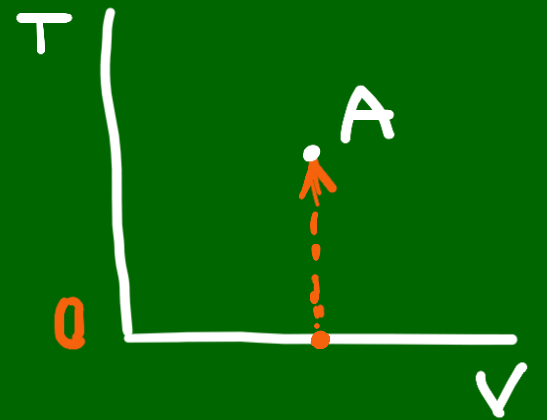
3^{ος} Ν: μια βερά από μερικούς παραγωγούς που περιέχουν των S μηδενίζονται για " $T=0$ "

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) $H \quad C_V$

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

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



$$\delta_{n\lambda}: dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v dT \Rightarrow$$

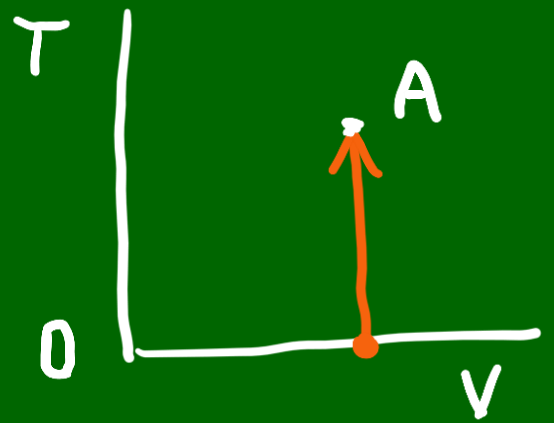
$$\Delta S = S_A - S_{T=0} = \int_0^{T_A} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v dT$$

$\begin{matrix} = 0 \\ 3^{\circ}N \end{matrix}$
 $\begin{matrix} C_v \\ T \end{matrix}$

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

Η S_A είναι
ορισμένη

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



$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v = \frac{C_v}{T}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{C_p}{T}$$

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

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

(β) Η C_p

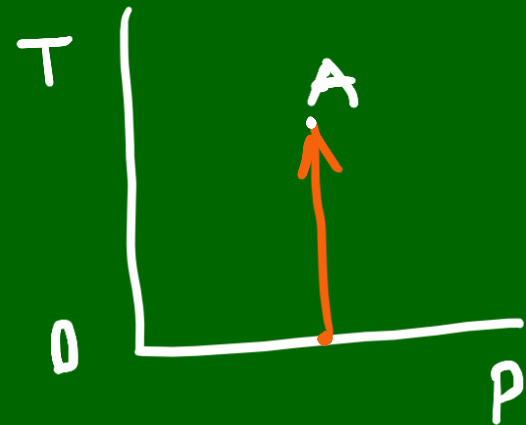
Εδώ, θα θεωρήσουμε μια ισοβαρή (P:στ.) διεργασία με αφετηρία $T=0$

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

(Note: In the original image, the term $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP$ is crossed out with a red line, and the integral term is labeled with C_p in yellow.)

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

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 ?

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

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

$\kappa \not\rightarrow 0$

Άρα, δεν ισχύει κάτι ανάλογο για τον κ

Το ΟΡΙΑΚΟ ζου ΑΠΟΛΥΤΟΥ ΜΗΔΕΝΟΣ (unattainability of absolute zero)

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

1) Ισοθερμη και αντιστρεψιμη

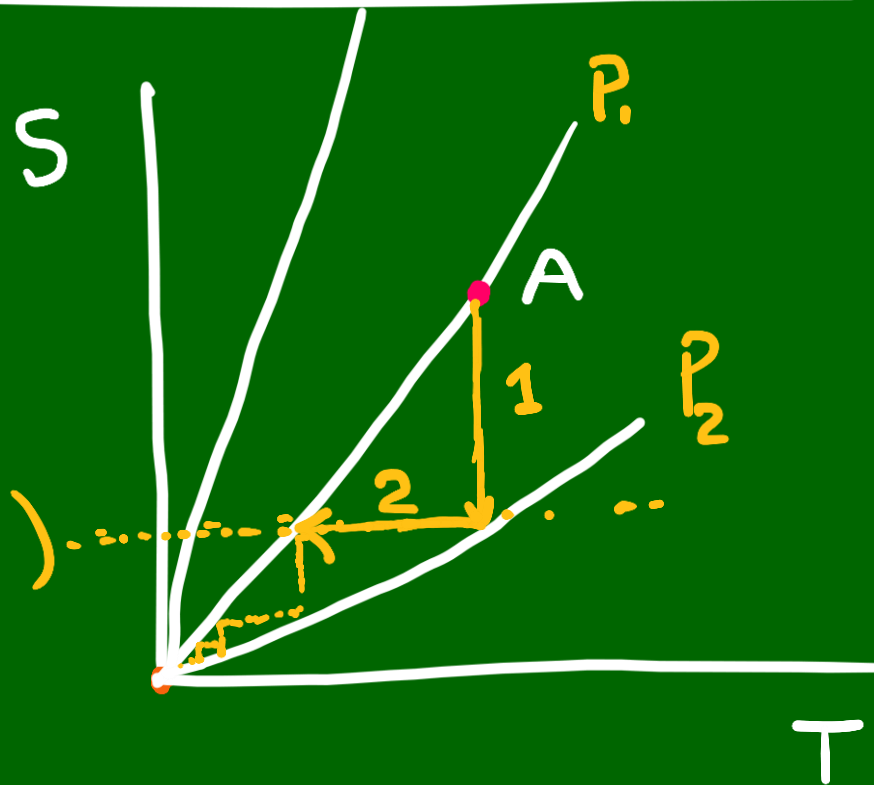
συμπίεση

(1) $\Rightarrow q < 0$

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

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

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



2) Αδιαβατική & αντιστρεψιμη εκτόχυση

$$\Delta S = 0$$

$$q = 0$$

$$w < 0$$

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

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

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

