

# Третій закон термодинаміки

Висновки із положень теплової теореми обертають її в закон, що носить назву **третій закон термодинаміки**. За Нернстом цей закон формулюється так:

***Будь-які ізотермічні процеси при абсолютному нулі температури перебігають без змінення ентропії системи***

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

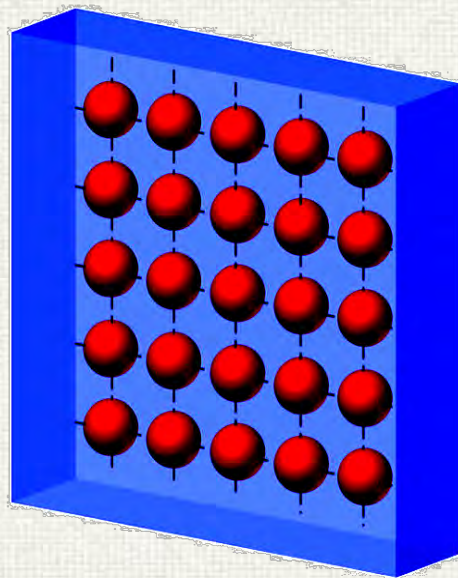
Із теплової теореми Нернста випливає, що в області абсолютного нуля не відбувається теплообмін системи з навколишнім середовищем і ряд функцій системи, наприклад,  $U$ ,  $H$ ,  $F$ ,  $G$ ,  $C_p$ ,  $C_v$  та інші, не залежать від температури. Отже, ще не досягнувши  $T=0$ , система набуває такого стану, що досягнення абсолютного нуля стає неможливим.

Відповідно до цього одне з формулювань **третього закону термодинаміки** може бути таким: ***неможливо охолодити систему до температури абсолютного нуля шляхом відведення тепла і тому абсолютний нуль недосяжний.***

# Постулат Планка

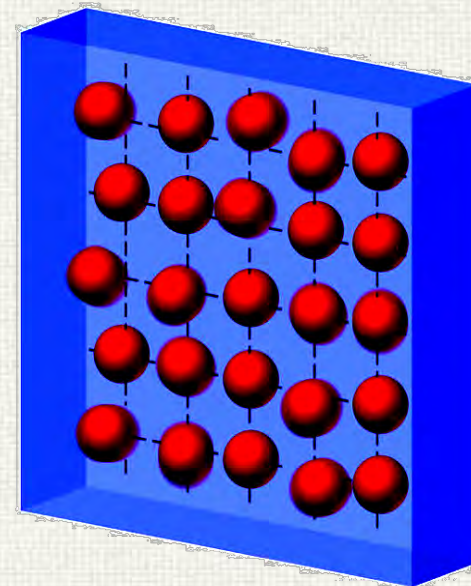
М.Планк в 1911 році сформулював постулат:

*при  $T \rightarrow 0$  ентропія всіх рівноважних систем прямує до нуля, а ентропія досконалого кристалу при  $0\text{ K}$  дорівнює нулю.*



$0\text{ K}$   
 $S=0$

Increasing temperature  
→



$> 0\text{ K}$   
 $S > 0$



# Термодинамічні потенціали



# Характеристичні функції і термодинамічні потенціали

- В ізольованих системах зміна ентропії може служити критерієм напрямку самодовільних процесів. Проте, в практиці більшість процесів протікає не в ізольованих, а у відкритих системах. Для цих випадків як критерії напрямку процесів потрібні інші термодинамічні функції. Якщо процеси відбуваються при сталій температурі, то критерієм їх напрямку може служити робота. Важливим є те, що величина роботи дорівнює зміні деякої функції стану системи.
- Об'єднане рівняння I-го та II-го законів термодинаміки має вигляд

$$TdS \geq dU - \delta A$$

де знак рівності віднесено до оборотних процесів, а нерівності - до необоротних.

# Характеристичні функції і термодинамічні потенціали

В загальній формі – за висловом Д.У.Гіббса – це **фундаментальне рівняння термодинаміки** :

$$dU = TdS - PdV - \varphi de - \sigma dS_{1,2} - mgdh \dots$$

яке враховує всі види робіт, що їх може виконувати система, зокрема елементарну роботу розширення ідеального газу ( $PdV$ ), електричних сил ( $\varphi de$ ), роботи проти сил поверхневого натягу ( $\sigma dS_{1,2}$ ), проти сил тяжіння ( $mg dh$ )... і т.і.

В цьому рівнянні зміну внутрішньої енергії  $dU$  надано сумою однотипно побудованих добутоків узагальнених сил ( $p, \varphi, \sigma, mg\dots$ ) на зміну узагальнених координат ( $V, e, S_{1,2}, h\dots$ )



# Характеристичні функції і термодинамічні потенціали

Повний диференціал функції  $U$  можна записати як:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{v,e,S_1,2,\dots} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,e,S_1,2,\dots} dV + \\ + \left(\frac{\partial U}{\partial e}\right)_{v,S,S_1,2,\dots} de + \dots$$

При порівнянні одержаних похідних з фундаментальним рівнянням термодинаміки видно, що кожна з узагальнених сил можна прирівняти до частинних похідних внутрішньої енергії за відповідною координатою :

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{v,e,S_1,2}; \quad P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,e,S_1,2}; \quad v = - \left(\frac{\partial U}{\partial e}\right)_{v,S,S_1,2}$$

Для практичного застосування вводять додаткові функції  $\Phi$ , які конструюють за загальним принципом:

$$\Phi = U - \sum (\text{узагальнена сила}) \times (\text{узагальнена координата})$$

# Характеристичні функції і термодинамічні потенціали

Всі функції  $\Phi$  є функціями стану і мають розмірність енергії, абсолютне значення їх визначити не можна. Дві функції уже розглянуто раніше :

$U$  – **внутрішня енергія** та  
**ентальпія**  $H \equiv U + pV$

До найвживаніших функцій віднесено і такі:

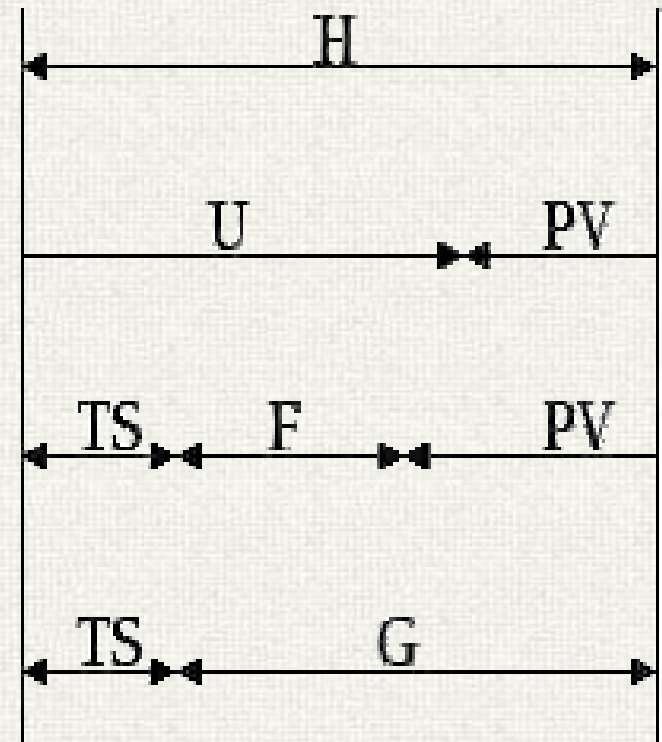
$F$  – **вільна енергія** (енергія Гельмгольца, ізохорно-ізотермічний потенціал) :

$$F = U - TS$$

та  $G$  – **енергія Гіббса** (вільна ентальпія, ізобарно-ізотермічний потенціал) :

$$G \equiv U - TS + pV$$

Ці функції називають **термодинамічними потенціалами**



# Характеристичні функції і термодинамічні потенціали

Функції стану системи  $U$ ,  $H$ ,  $G$  і  $F$  називають **термодинамічними потенціалами**, оскільки вони є рушійною силою процесу. За будь-яких умов в оборотному процесі робота отримується за рахунок зменшення відповідного потенціалу.

В хімічному процесі термодинамічні потенціали зменшуються, а після завершення реакції в стані рівноваги набувають мінімальних значень, тому є мірою хімічних процесів.

При необоротному (самодовільному) перебігу хімічних реакцій зменшення термодинамічних потенціалів таке ж саме, як і при оборотних, бо як функції стану вони не залежать від шляху процесу. Тому значення зміни цих функцій, розраховані для оборотних процесів, можуть бути використані для кількісної характеристики хімічних реакцій,



# Характеристичні функції і термодинамічні потенціали

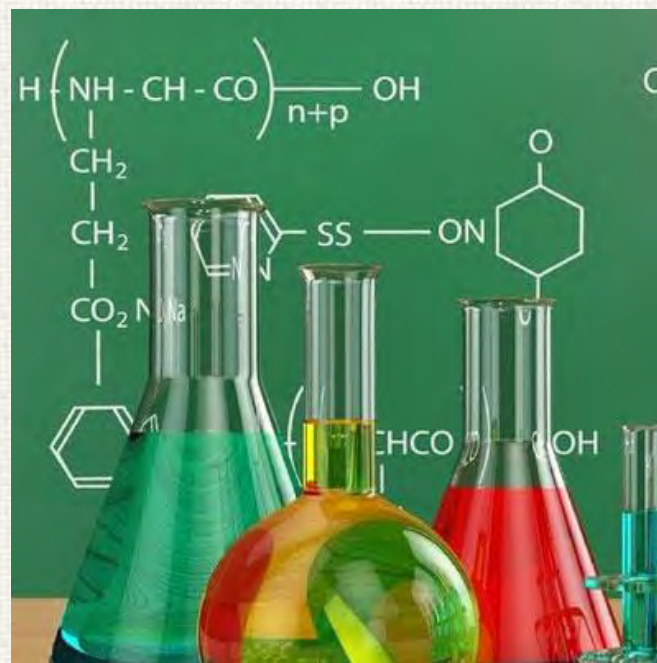
У вигляді повних диференціалів функції  $U$ ,  $H$ ,  $G$  та  $F$  можна записати:

$$dU = TdS - PdV, \quad \text{де } U = f(S, V);$$

$$dH = TdS + VdP, \quad \text{де } H = f(S, P);$$

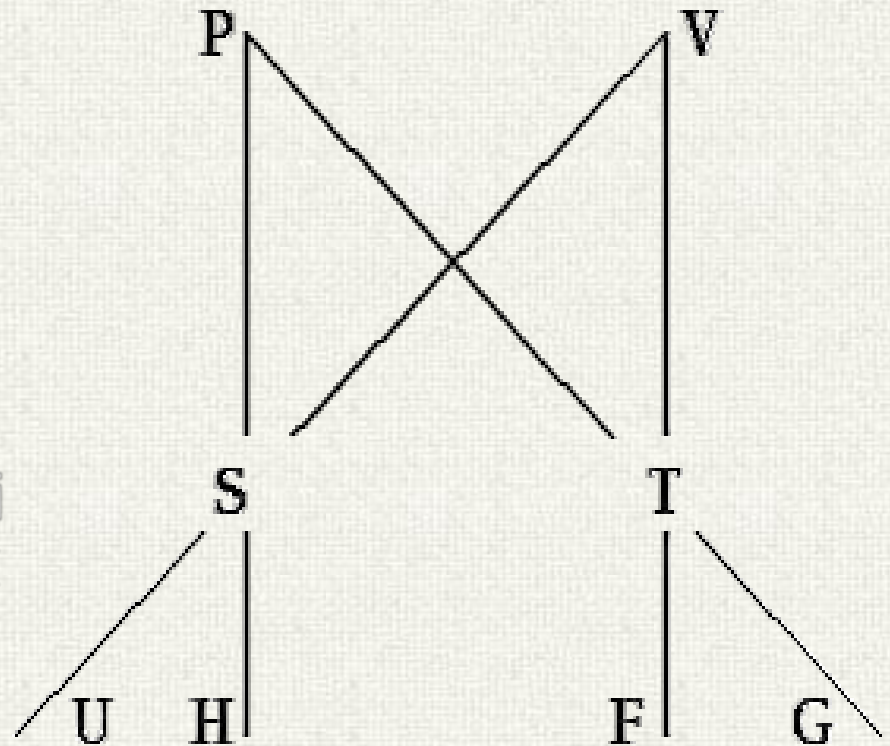
$$dG = -SdT + VdP, \quad \text{де } G = f(P, T);$$

$$dF = -SdT - PdV, \quad \text{де } F = f(V, T).$$



# Взаємозв'язок характеристикних функцій з їх природними параметрами

На рисунку схематично показано взаємозв'язок характеристикних функцій з їх природними параметрами. З цієї схеми видно, що характеристикними функціями можуть бути не лише чотири термодинамічні потенціали (**U, H, G i F**), але і параметри **T, P, S i V**, якщо їх надати як функції інших величин, наприклад

$$P = f(H, S), \quad V = f(U, S)$$


# Метод термодинамічних потенціалів. Співвідношення Максвелла

Метод термодинамічних потенціалів допомагає перетворювати вирази, до яких входять головні термодинамічні змінні, і надавати такі «важкостпостережні» величини, як **кількість теплоти, ентропію, внутрішню енергію** через вимірювані величини — **температуру, тиск, об'єм** та їх похідні.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Ці співвідношення носять назву **співвідношень Максвелла**.

Вони не виконуються у випадку розривності змішаних похідних, що має місце при фазових переходах 1-го та 2-го роду.



# Рівняння Гіббса – Гельмгольца

Розглянемо енергію Гіббса як функцію температури і тиску:

$$\mathbf{G = f (T, P),}$$

а енергію Гельмгольца як функцію температури та об'єму:

$$\mathbf{F = f (T, V).}$$

Виразимо повні диференціали функцій G і F через частинні похідні :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP,$$

з іншого боку:

$$\mathbf{dG = - SdT + VdP,}$$

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV.$$

$$\mathbf{dF = - SdT - PdV.}$$

Порівнюючи ці рівняння, отримуємо

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P.$$

# Рівняння Гіббса – Гельмгольца

- У відповідності до отриманих співвідношень:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -\Delta S \quad \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_v = -\Delta S$$

- Таким чином :

$$\Delta G = \Delta H + T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p \quad \Delta F = \Delta U + T\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_v$$

- Ці рівняння є **рівняннями Гіббса – Гельмгольца**.

Вони дозволяють виявити температурну залежність роботи, що здійснюється при проходженні будь-якого процесу.

# Температурна залежність $\Delta G$

- Якщо до залежності  $\Delta G = \Delta H + T \Delta S$  ввести чинники, які залежать від температури, можна одержати рівняння:

$$\Delta G_t^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T \Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^t \Delta C_p dT + \int_{298}^t (\Delta C_p / T) dT$$

За цим рівнянням та відомими з довідників величинами  $\Delta H_{298}^\circ$  та  $\Delta S_{298}^\circ$  і  $\Delta C_p$  можна розрахувати  $\Delta G_t^\circ$  для будь-якої температури.

Для наближених розрахунків вважають  $\Delta C_p$  сталим, тому

$$\Delta G_t^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T \Delta S_{298}^\circ + \Delta C_p (T - 298) - T \Delta C_p \ln(T/298)$$