

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

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

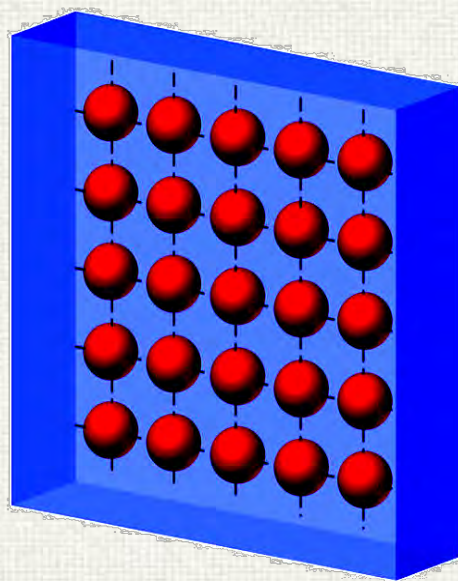
Із теплової теореми Нернста випливає, що в області абсолютного нуля не відбувається теплообмін системи з навколишнім середовищем і ряд функцій системи, наприклад, U , H , F , G , C_p , C_v та інші, не залежать від температури. Отже, ще не досягнувши $T=0$, система набуває такого стану, що досягнення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

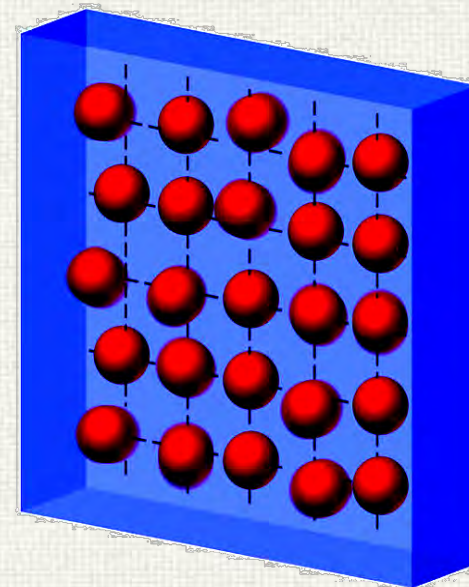
М.Планк в 1911 році сформулював постулат:

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



0 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 (φde), 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 Φ , які конструюють за загальним принципом:

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

Характеристичні функції і термодинамічні потенціали

Всі функції Φ 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:

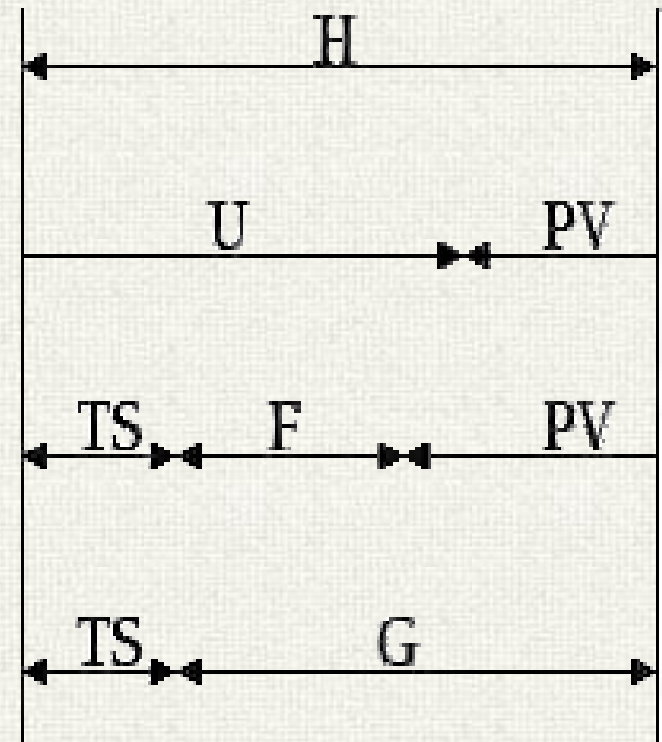
F – **вільна енергія** (енергія Гельмгольца, ізохорно-ізотермічний потенціал) :

$$F = U - TS$$

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

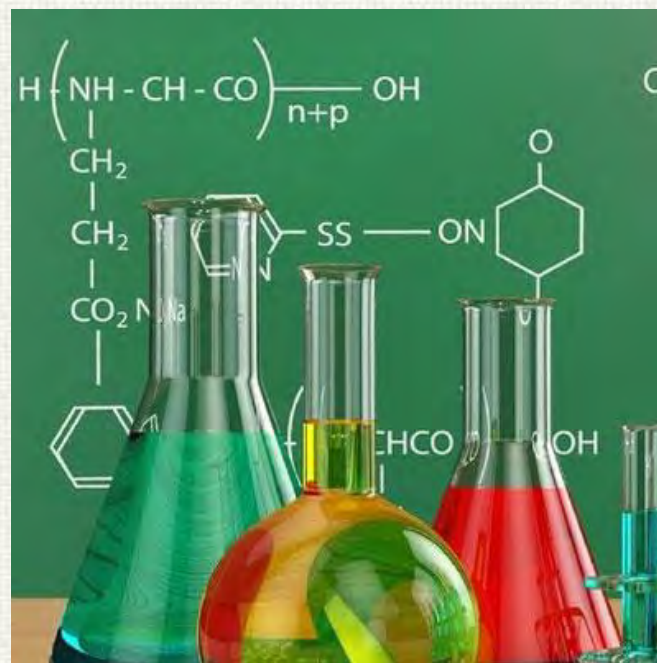
У вигляді повних диференціалів функції U , H , G та F можна записати:

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

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

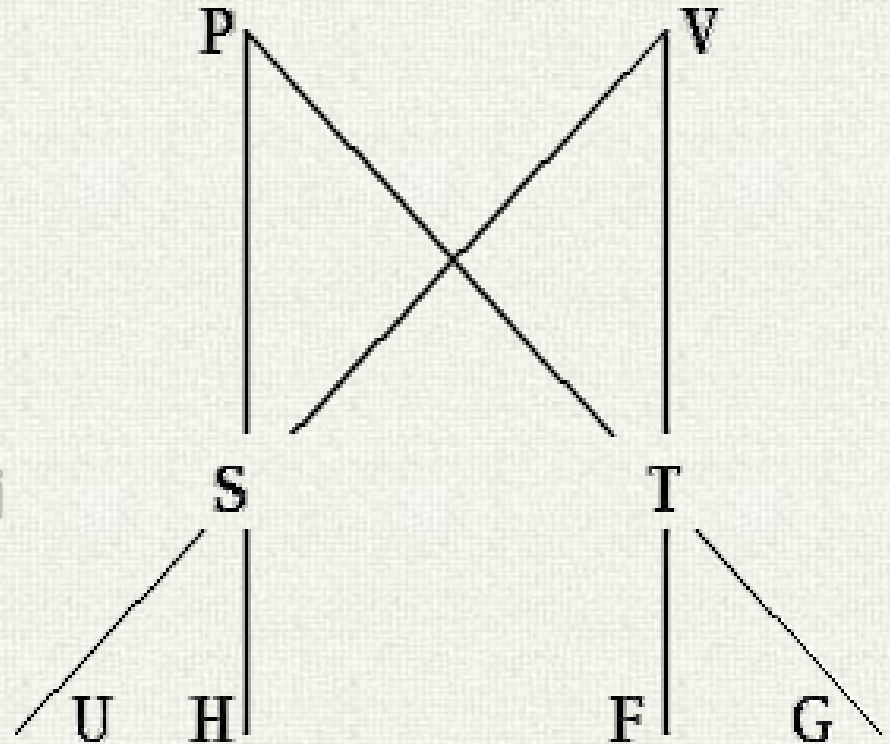
$$dG = -SdT + VdP, \quad \text{де } G = f(P, T);$$

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



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 ΔG

- 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 ΔH_{298}° та ΔS_{298}° і ΔC_p можна розрахувати ΔG_t° для будь-якої температури.

Для наближених розрахунків вважають ΔC_p сталим, тому

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