ТРЕТИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Протекание химических реакций связано с изменением состояния атомов в молекулах реагирующих веществ. При этом происходит изменение внутренней энергии, которое может проявляться в виде выделяющейся теплоты реакции и различных работ:

$$\Delta U = Q - L - A,$$

где Q - теплота реакции; $L = \int_{V1}^{V2} p\, dV$ - работа изменения объема (против внешних сил); A - сумма работ против электрических, световых, магнитных, звуковых и других сил, проявляющихся в ходе химической реакции и сопутствующих воздействий.

Уравнение первого закона термодинамики, выраженное через энтальпию, можно представить в виде

$$\Delta I = Q + {}_{p1}\int^{p2} V dp - A$$

Рассмотрим процессы, когда фиксированными являются два параметра: (v, T) = const или (p, T) = const.

Для процесса при (v, T) = const уравнение запишется в виде

$$\Delta U_{v,T} = Q_{v,T} - A_{v,T}$$

или

$$A_{v,T} = Q_{v,T} - \Delta U_{v,T} \ (*)$$

Для процесса при (p, T) = const уравнение будет иметь вид

$$\Delta I_{p,T} = Q_{p,T} - A_{p,T}$$

или

$$A_{p,T} = Q_{p,T} - \Delta I_{p,T} \quad (**)$$

В приведенных уравнениях изменения внутренней энергии и энтальпии происходят за счёт отвода теплоты реакции и совершения работы против внешних сил.

Выражая теплоту через изменение энтропии в виде $Q = T(S_2 – S_1)$ и учитывая, что

$F = U – TS$, – изохорно-изотермический потенциал или свободная энергия Гельмгольца (мера работоспособности системы)

$G = I – TS$, – изобарно-изотермический потенциал или свободная энергия Гиббса (определяет наличие обратимых и/или необратимых процессов в системе)

уравнения (*) и (**) перепишутся в виде

$$A_{v,T} = (F_1 – F_2)_{v,T} \qquad A_{p,T} = (G_1 – G_2)_{p,T}$$

Дифференцируя $F = U – TS$, получаем

$$dF = dU – TdS – SdT.$$

Учитывая, что в обратимых процессах

$$TdS = dU + pdV \quad \text{или} \quad dU – TdS = – pdV,$$

получаем $dF = –SdT – pdV$.

Продифференцируем это уравнение по T при V = const.

$$\frac{dF}{dT} = -S - p\frac{dV}{dT}$$

Уравнение превращается в частную производную и принимает вид

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S$$, откуда $$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$$

Следовательно:

$$F = U + T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$$

При переходе термодинамической системы из одного состояния в другое в обратимом химическом процессе при (v, T) = const совершается максимальная работа

$$A_{v,T}^{\max} = \left(F_1 - F_2\right)_{v,T} = U_1 - U_2 + T\left(\frac{\partial\left(F_1 - F_2\right)}{\partial T}\right)_V$$

При записи теплового эффекта (максимальной выделяемой или поглощаемой теплоты) химической реакции в виде

$Q_V = (U_2 - U_1)_{v,T}$

получаем $A_{v,T}^{\max} = -Q_V + T\left(\frac{\partial(F_1 - F_2)}{\partial T}\right)_V$

Аналогично, если рассмотреть химическую реакцию в условиях термодинамической обратимости, протекающую в изобарно-изотермической термодинамической системе при (p, T) = const, получим

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

$$A_{p,T}{}^{\max} = -Q_p + T\left(\frac{\partial \left(G_1 - G_2 \right)}{\partial T} \right)_p$$

Уравнения для $A_{v,T}^{\max}$ и $A_{p,T}^{\max}$ называются уравнениями максимальной работы Гиббса-Гельмгольца, в которых часто индекс «max» не пишут, т.к. знак равенства уже означает термодинамическую обратимость и, следовательно, – максимальную работу реакции.

В экспериментах было обнаружено, что чем ниже температура, тем меньше разность ($A_{p,T} - Q_p$).

Однако равенство $A_{p,T} = Q_p$ соблюдается не только при температуре равной нулю, но и вблизи нуля температур по шкале Кельвина, т.е.

$$\lim_{T \to 0} \frac{A_{p,T} - Q_p}{T} = 0 = \ldots = \lim_{T \to 0} \left(\frac{\partial \left(G_1 - G_2 \right)}{\partial T} \right)_p$$

Этот постулат получил название *тепловой теоремы Нернста*.

По правилу Лопиталя (предел отношения функций равен пределу отношения их производных):

$$\lim_{T\to 0}\frac{A_{p,T}-Q_p}{T}=0=\lim_{T\to 0}\frac{\left(\frac{\partial A_{p,T}}{\partial T}\right)_p-\left(\frac{\partial Q_p}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_p}$$

Раскрытие неопределённости типа 0/0 даёт:

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial A_{p,T}}{\partial T}\right)_p=\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial Q_p}{\partial T}\right)_p=0$$

Ранее было установлено

$$A_{p,T} = (G_1 - G_2)_{p,T}$$

Записав дополнительно

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

$$\lim_{T \to 0} \left(\frac{\partial (G_1 - G_2)}{\partial T}\right)_p = 0$$

следует, что изменение энтропии вблизи нуля температурной шкалы Кельвина также равно нулю, т.е. $\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = 0$ (*постулат Планка или третий закон термодинамики*), т.е. энтропия перестаёт быть функцией состояния.

Фактически Планк предположил, что при температуре Т = 0 К не только алгебраическая сумма энтропии твердых тел, но и энтропия каждого тела в отдельности также равняется нулю $\lim_{T\to 0} S = 0$.

Формулировка третьего закона термодинамики по Планку:

в любом изотермическом процессе, который происходит при температуре, близкой к абсолютному нулю, изменение энтропии системы равно нулю.

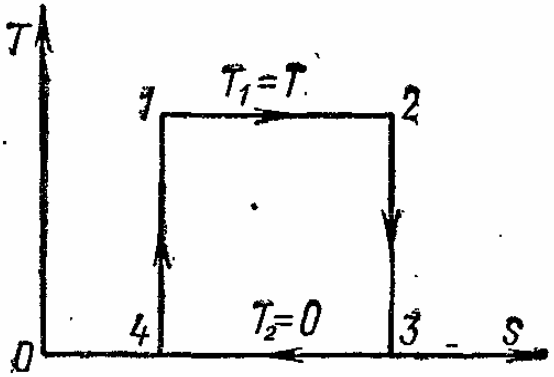
Из положения теоремы Нернста о том, что энтропия системы вблизи Т = 0 К не изменяется, следует, что в этой области *не происходит теплообмена* системы с окружающей средой (изотермический процесс является также и адиабатным).

Таким образом, система, еще не достигнув температуры Т = 0 К, приходит в такое состояние, что достижение абсолютного нуля практически становится невозможным (как путем адиабатного расширения, так и путем изотермического процесса).

Нернст сделал вывод, являющийся формулировкой третьего закона термодинамики:

никаким конечным процессом нельзя охладить тело до абсолютного нуля,

или *абсолютный нуль температур недостижим*.



Рассмотрим цикл Карно с температурой теплоотдатчика $T_1 = T$ и температурой теплоприемника $T_2 = 0$.

По второму закону термодинамики, для кругового процесса §dQ/T = 0 или

$$\Delta s_{12} + \Delta s_{23} + \Delta s_{34} + \Delta s_{41} = 0,$$

где $\Delta s_{12} = Q/T$, $\Delta s_{23} = 0$ (адиабатный процесс); $\Delta s_{34} = 0$ (по постулату Планка), $\Delta s_{41} = 0$ (адиабатный процесс).

Следовательно, в результате проведения такого цикла, который дает возможность получать непрерывную работу за счет охлаждения одного теплоотдатчика, можно создать вечный двигатель второго рода, что, согласно второму закону термодинамики, невозможно.

Или: *невозможно создать машину, которая в качестве низшего источника теплоты имела бы тело с Т = 0 К*,

или

вечный двигатель третьего рода неосуществим.

Поскольку $\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial Q_p}{\partial T}\right)_p = 0$, то $\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial Q_p}{\partial T}\right)_p = \lim_{T\to 0} C_p = 0$

т.е. теплоемкость не изменяется вблизи абсолютного нуля и стремится к нулю.

А т.к. теплоёмкость равна нулю, то и изменения внутренней энергии вблизи абсолютного нуля не происходит, а соответственно аналитическому выражению первого закона термодинамики, и работа не совершается.