

## ТРЕЋИ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКЕ

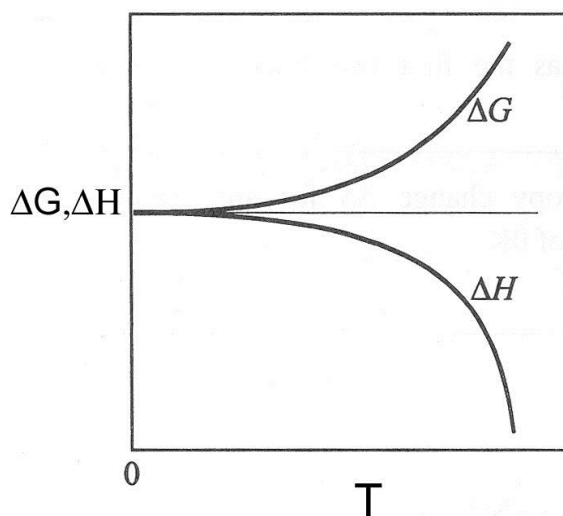
Трећи закон термодинамике не уводи ниједну нову термодинамичку функцију, већ ограничава вредност ентропије када температура тежи апсолутној нули.

Ако се узме друга Гибс-Хелмхолцова једначина из *Табеле 3Т3*, која повезује енталпију и слободну енергију и напише се у облику који би важио приликом описивања хемијске или физичке промене стања система, добија се:

$$\Delta G = \Delta H + T \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P \quad (3Т91)$$

Може се запазити да ако  $T \rightarrow 0$ , тада би  $\Delta G$  требало да буде блиско  $\Delta H$  по својим вредностима, без обзира на коначне вредности члана  $\left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P$ .

Мерења су показала да се  $\Delta G$ , за неку хемијску реакцију, са приближавањем апсолутној нули понашају на начин као што је то приказано на *Слици 3Т3*. Не само што се криве зависности слободне енергије и енталпије хемијске реакције од температуре приближавају једна другој, већ  $\Delta H$  чине асимптотски. То значи да се тангенте, повучене на једну и другу криву у близини апсолутне нуле међусобно преклапају, а њихов коефицијенат правца постаје једнак нули. Коефицијенти правца тангенти повучених на једну и другу криву представљају изводе слободне енергије и енталпије реакције по температури, па следи:



**Слика 3Т3** Начин на који би требало да се понашају  $\Delta G$  и  $\Delta H$  за неку хемијску реакцију са приближавање апсолутној нули

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = \lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p = 0 \quad (3Т92)$$

Може се рећи да **температурски коефицијенти слободне енергије и енталпије у близини апсолутне нуле постају међусобно једнаки и уз то једнаки нули**. Ова релација је позната као **Нернстова** (Walther Nernst, 1864-1941) **топлотна теорема**.

Како је

$$\left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = -\Delta S \quad \text{и} \quad \left( \frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p = \Delta C_p \quad (3Т93)$$

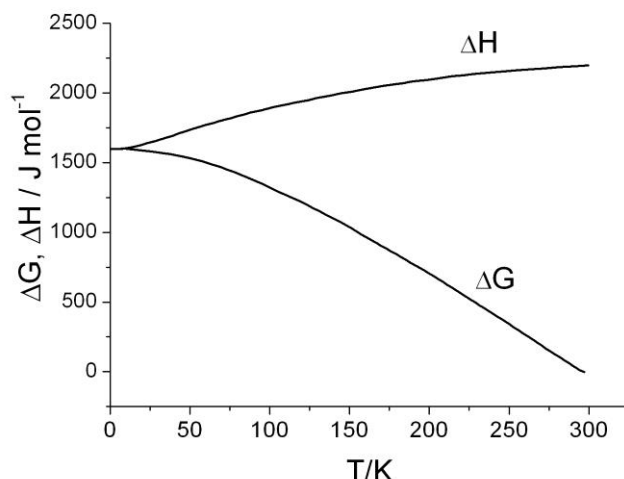
следи

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0 \quad \text{и} \quad \lim_{T \rightarrow 0} \Delta C_p = 0 \quad (3Т94)$$

Прву од ове две релације можемо написати и у облику:

$$\Delta S_0 = 0 \quad (3Т95)$$

што значи да је **промена ентропије на апсолутној нули једнака нули**. Ово је **Нернстова формулација трећег закона термодинамике**. Да је промена ентропије на температури апсолутне нуле једнака нули важи за хемијску реакцију, али и за физичку промену стања као што је фазна трансформација, *Слика 3Т4*.



**Слика 3Т4**  $\Delta G$  и  $\Delta H$  за фазну трансформацију  $Sn$  (бели)  $\rightarrow$   $Sn$  (сиви).

Равнотежа између ове две alotропске модификације је на 295,2 К.

На коначну форму трећег закона термодинамике велики утицај је имала статистичка термодинамика. Један од резултата статистичке термодинамике је и Болцманова (Ludwig Boltzmann, 1844-1906) релација која даје везу између ентропије и термодинамичке вероватноће:

$$S = k \ln W \quad (3Т96)$$

где је  $k$  Болцманова константа. Термодинамичка вероватноћа  $W$  представља број микростања који одговара једном макростању система. Иако статистички закони важе за веома велики број честица, термодинамичку вероватноћу ћемо покушати да објаснимо на једном малом систему који садржи десет молекула. При томе појмове макростања и микростања система треба схватити условно, јер се не ради о правом него о замишљеном (фиктивном) систему. На некој температури  $T$  нека ових 10 молекула има такву расподелу енергија, да 3 молекула имају енергију  $\varepsilon_0$ , 2 молекула енергију  $\varepsilon_1$ , 4 молекула енергију  $\varepsilon_2$  и један молекул има највећу енергију  $\varepsilon_3$ . Ово је једно макростање система. Молекули се међусобно не разликују, али када би се разликовали и када би тачно знали који је молекул на ком енергетском нивоу, то би било једно микростање система. Међутим није важно да се молекули разликују, већ да се зна на колико начина се може остварити поменуто макростање система 3-2-4-1. Тај број начина на који се остварује макростање система даје термодинамичка вероватноћа, која је у овом случају једнака:

$$W = \frac{N!}{N_{\varepsilon_0}! N_{\varepsilon_1}! N_{\varepsilon_2}! N_{\varepsilon_3}!} = \frac{10!}{3!2!4!1!} = 151200 \quad (3T97)$$

где је  $N$  укупан број молекула, а  $N_{\varepsilon_i}$  број молекула енергије  $\varepsilon_i$ .

Ако температура постане врло ниска, блиска апсолутној нули, сви молекули ће се наћи на најнижем енергетском стању па ће постојати само једно микростање које одговара датом макростању система. Термодинамичка вероватноћа ће бити:

$$W = \frac{N!}{N_{\varepsilon_0}!} = \frac{10!}{10!} = 1 \quad (3T98)$$

Одавде следи:

$$S = k \ln W = k \ln 1 = 0 \quad (3T99)$$

Претпоставља се да је Планк (Max Planck, 1858-1947), имао на уму једну овакву, мада овде врло упрошћену, анализу када је предложио следећу формулацију трећег закона термодинамике:

**Ентропија чисте супстанције у облику идеалног кристала на апсолутној нули једнака је нули.** Ова формулација је позната као **Планкова формулација трећег закона термодинамике:**

$$S_0 = 0 \quad (3T100)$$

Из коначне, Планкове, формулације, следи да **III закон термодинамике није само феноменолошки закон јер садржи и елементе статистичке термодинамике.**

Постојање нечистоћа или дефеката у кристалу доводи до постојања коначне позитивне ентропије на апсолутној нули. То може да се тумачи са становишта Болцманове релације, по којој **ентропија представља (је) мерило неуређености система.** Многа привидна одступања од трећег закона термодинамике потичу одатле што атоми услед отежаног кретања на ниским температурама нису успели да заузму своје равнотежне позиције, па се јављају дефектне структуре. Тако на пример код кристала CO и N<sub>2</sub>O јавља се уређење (неуређеност) типа COCOCCO и NNONNOONNNNO уместо правилног распореда атома COCOCOCO и NNONNONNONNO, што доводи до постојања позитивне ентропије на апсолутној нули.

Примена квантне теорије на топотне капацитете, прво од стране Ајнштајна (Albert Einstein, 1879-1955), а затим и Дебаја (Peter Joseph William Debye, 1884-1966), дешава се, у првом случају нешто пре, а у другом случају у време настанка Планкове формулације трећег закона термодинамике. Обе квантне теорије показале су да топлотни капацитет тежи нули са приближавањем апсолутној нули:

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_p = 0 \quad (3T101)$$

Топлотни капацитети су се много спорије приближавали апсолутној нули него што је то предвиђала Ајнштајнова теорија. Дебај је, за разлику од Анштајна, претпоставио да атоми у кристалима осцилују различитим фреквенцијама и добио релацију која добро описује понашање топлотних капацитета у близини апсолутне нуле и то углавном кристала неметала и неких метала дијамагнетика. У упрошћеном облику ова релација гласи:

$$C_p = aT^3 \quad (3T102)$$

где је  $a$  константа за дату атомску врсту. Временом се развио и велики број емпиријских једначина које дају зависност топлотног капацитета кристала различитих супстанција у близини апсолутне нуле. Ово је омогућило израчунавање ентропије неке супстанције на температури  $T$  интегралом израза (3T30) којим је дефинисана ентропија:

$$S_T - S_0 = \int_0^T \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \int_0^T \frac{dH - VdP}{T} = \int_0^T \frac{dH_p}{T} = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT \quad (3T103)$$

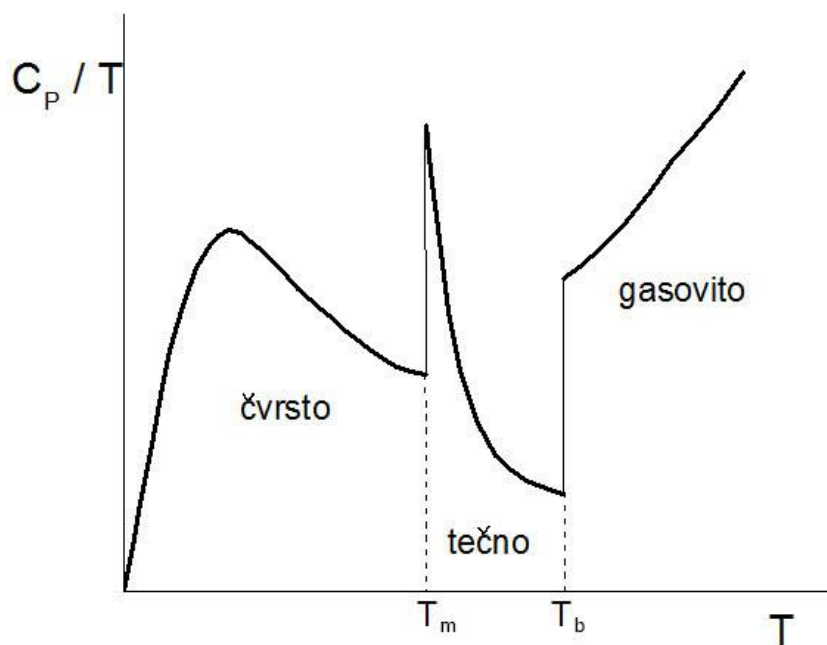
што ако узмемо у обзир трећи закон термодинамике,  $S_0 = 0$ , коначно даје:

$$S_T = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT \quad (3T104)$$

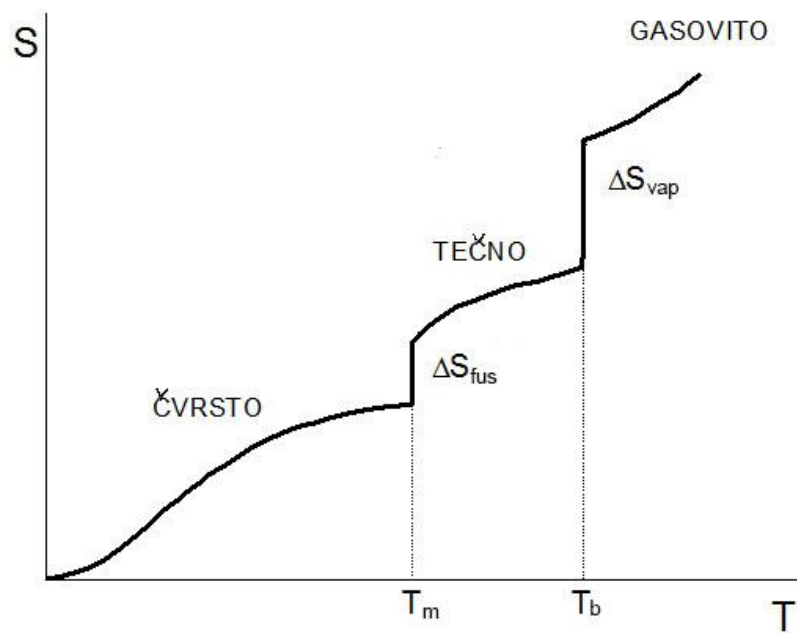
За израчунавање апсолутне ентропије неке гасовите супстанције на температури  $T$  на основу трећег закона термодинамике, претпостављајући важење Дебајеве формуле у области веома ниских температура, израз је сложенији и у општем облику гласи:

$$S_T = \int_0^{10} aT^2 dT + \int_{10}^{T_m} \frac{C_p(s)}{T} dT + \frac{\Delta H_{fus}}{T_m} + \int_{T_m}^{T_b} \frac{C_p(l)}{T} dT + \frac{\Delta H_{vap}}{T_b} + \int_{T_b}^T \frac{C_p(g)}{T} dT \quad (3T105)$$

где је  $T_m$  температура топљења ( $m$  – melting), а  $T_b$  температура кључања ( $b$  – boiling). Израз (3T105) може садржати и додатне чланове ако се супстанција у чврстој фази јавља у више полиморфних облика. Трећи и пети сабирак на десној страни израза представљају  $\Delta S_{topljenja} \equiv \Delta S_{fus}$ , ( $fus$  – fusion) и  $\Delta S_{isparavanje} \equiv \Delta S_{vap}$ , ( $vap$  – vaporisation). За израчунавање свих интеграла у изразу неопходно је познавање зависности топлотног капацитета од температуре, *Слика 3Т5*. Зависност ентропије од температуре, израчуната уз помоћ релације (3T105), приказана је на *Слици 3Т6*.



Слика 3Т5 Пример зависности топлотног капацитета од температуре



Слика 3Т6 Пример зависности апсолутне ентропије од температуре

## НЕМОГУЋНОСТ ПОСТИЗАЊА АПСОЛУТНЕ НУЛЕ

У општем случају ентропија неког система зависи од различитих термодинамичких параметара тог система. Међутим, са приближавањем апсолутној нули зависност ентропије од термодинамичких параметара се мења, што је изузетно важно у поступцима хлађења до веома ниских температура.

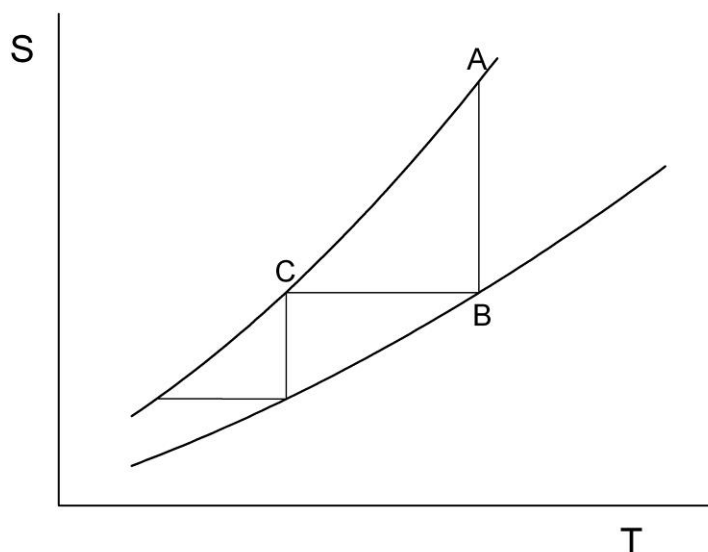
Да би се неки систем охладио до апсолутне нуле неопходно је да његова ентропија, осим од температуре, зависи још од неког термодинамичког параметра. Пожељно је да вредност овог термодинамичког параметра може лако да се мења у лабораторијским условима, па избор обично пада на притисак или јачину магнетног поља. Из Максвелове релације за промену ентропије са притиском и дефиниције коефицијента топлотног ширења (*Табела 3Т2* и једначина (3Т81)) следи да је:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \propto -\alpha \quad (3Т106)$$

док се за парамагнетну супстанцију који се налази у магнетном пољу (*Додатак В*) добија:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T \propto -\frac{H}{T^2} \quad (3Т107)$$

Ово значи да ентропија опада са повећањем притиска (јер је запремински коефицијент ширења ненегативна величина), а такође и са повећањем јачине магнетног поља  $H$ . Одавде следи да горња крива на *Слици 3Т7* одговара мањој вредности термодинамичког параметра, без обзира да ли је реч о притиску или јачини магнетног поља. Сада се може тачно описати процес хлађења: Повећањем притиска или укључењем магнетног поља систем се изотермски преводи из тачке  $A$  у тачку  $B$  тако да му ентропија опада. Затим се систем термички изолује, па му се поврати првобитна вредност термодинамичког параметра, односно смањи се притисак на почетну вредност или се искључи магнетно поље. Овакав процес је адијабатски, није реверзибилан, али ћемо га због једноставности узети као таквог, што је на *Слици 3Т7* приказано хоризонталном линијом која спаја тачке  $B$  и  $C$ , тако да нема промене ентропије. После овога процедура се понавља на исти начин. Када би криве  $S = f(T)$  које одговарају различитим вредностима термодинамичког параметра, *Слика 3Т7*, остале раздвојене до апсолутне нуле, тада не би био проблем охладити систем до  $T = 0$  коначним бројем изотермско-адијабатских процедура.



**Слика 3Т7** Схематски приказ процеса хлађења који се састоји од вишеструког понављања изотермског  $AB$  процеса и адијабатског  $BC$  процеса.

На основу трећег закона термодинамике, са приближавањем апсолутној нули ентропија система престаје да зависи од других термодинамичких параметара. Када то не би био случај променом неког термодинамичког параметра у близини саме апсолутне нуле било би могуће променити вредност ентропије, што није случај. На основу реченога важи релација:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = \lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial S}{\partial H} \right)_T = \dots = 0 \quad (3T108)$$

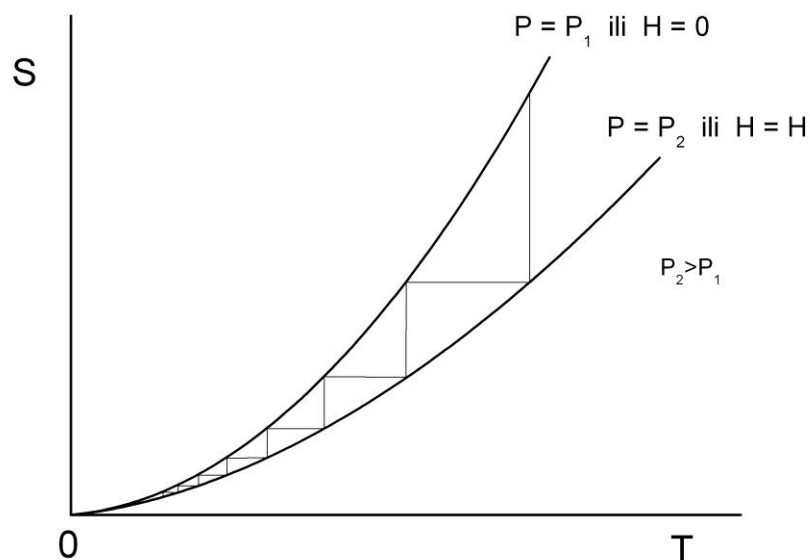
Ово има за последицу да се криве  $S = f(T)$ , за две различите вредности термодинамичког параметра, понашају као на *Слици 3Т8*, што значи да се апсолутна нула може достићи само бесконачним бројем изотермско-адијабатских процедура.

Да је немогуће достићи апсолутну нулу показаћемо и једном малом анализом. Претпоставићемо да је систем могуће охладити од температуре  $T_1$  до температуре  $T_2$  ако му се адијабатски и иреверзибилно промени вредност притиска са  $P_1$  на  $P_2$ . Како су иреверзибилни процеси праћени повећањем ентропије, следи:

$$S_2 > S_1 \quad (3T109)$$

На основу (3Т103) и релације (3Т100), која произилази из трећег закона термодинамике, може се писати:





**Слика 3Т8** Немогућност постизања апсолутне нуле због природе зависности ентропије од термодинамичких параметара као што су  $P$  и  $H$ .

$$\int_0^{T_2} \frac{C_{P_2}}{T} dT > \int_0^{T_1} \frac{C_{P_1}}{T} dT \quad (3Т110)$$

Ако претпоставимо да смо променом притиска постигли апсолутну нулу, што значи да је  $T_2 = 0$ , то има за последицу да је интеграл на левој страни једнак нули:

$$0 > \int_0^{T_1} \frac{C_{P_1}}{T} dT \quad (3Т111)$$

што би значило да топлотни капацитет  $C_{P_1}$  мора бити негативан. Како топлотни капацитет не може бити негативна величина, претоставка са почетка текста да можемо постићи апсолутну нулу температуре није тачна.

## Додатак В

### ЗАВИСНОСТ ЕНТРОПИЈЕ ПАРАМАГНЕТИКА ОД ЈАЧИНЕ МАГНЕТНОГ ПОЉА

Када се систем налази у магнетном пољу, јавља се рад другачији од рада ширења код термомеханичких система. Рад који је потребан да би променио магнетни флуks у материјалу једнак је:

$$\delta W = \int_0^V \vec{H} d\vec{B} dV \quad (B1)$$

што се услучају изотропних материјала (имају исте особине у свим кристалографским правцима) своди на:

$$\delta W = V H dB \quad (B2)$$

где је  $H$  јачина спољашњег магнетног поља,  $B$  магнетна индукција, а  $V$  запремина. Како важи релација:

$$B = \mu_0 (H + M) \quad (B3)$$

где је  $\mu_0$  магнетна пермеабилност вакуума, а  $M$  магнетизација или магнетни момент по јединици запремине, диференцирањем (B3) и заменом у (B2) добија се:

$$\delta W = \mu_0 V H dH + \mu_0 V H dM \quad (B4)$$

Промена унутрашње енергије према I закону термодинамике износи:

$$dU = \delta Q + \mu_0 V H dH + \mu_0 V H dM \quad (B5)$$

Промена унутрашње енергије која се односи само на материјал у магнетном пољу износи:

$$dU' = dU - \mu_0 V H dH = \delta Q + \mu_0 V H dM = T dS + \mu_0 V H dM \quad (B6)$$

Прираштај слободне енергије или Гибсове функције у овом случају се дефинише на следећи начин:

$$G' = U' - \mu_0 V H M - T S \quad (B7)$$

па се за прираштај слободне енергије, из (B7) и (B5) добија

$$dG' = dU' - \mu_0 V H dM - \mu_0 V M dH - T dS - S dT = T dS + \mu_0 V H dM - \mu_0 V M dH - T dS - S dT \quad (B8)$$

што коначно даје:

$$dG' = -\mu_0 VMdH - SdT \quad (B9)$$

Применом Ојлерове релације реципрочности добија се:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T = \mu_0 V \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H \quad (B10)$$

Парамагнетици су такве супстанције код којих атоми или молекули поседују магнетни момент, односно представљају сићушне магнетне диполе који су случајно оријентисани и између којих нема интеракције. Ови сићушни магнети се у присуству магнетног поља оријентишу у правцу поља дајући укупни магнетни моменат, који се карактерише магнетизацијом  $M$ . Након искључења магнетног поља, парамагнетици више не показују магнетне особине и  $M = 0$ , као и на почетку пре укључења магнетног поља.

За парамагнетни материјал важи Кириев закон (Pierre Curie, 1859-1906), на основу кога је магнетна суцептибилност једнака:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (B11)$$

где је  $C$  Кириева константа. Имајући у виду да је

$$M = \chi H \quad (B12)$$

следи:

$$M = \frac{CH}{T} \quad (B13)$$

Диференцирањем (B13) по температури уз константно  $H$  добија се:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H = -\frac{CH}{T^2} \quad (B14)$$

Заменом (B14) у (B10) коначно се добија:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T = -\mu_0 V \frac{CH}{T^2} \quad (B15)$$

Овај израз показује да при повећању јачине магнетног поља, на константној температури, долази до смањења ентропије парамагнетика.