☎ 6932 946778
www.pmoiras.weebly.com

3ος ΘΕΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟΣ ΝΟΜΟΣ- ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΑ ΔΥΝΑΜΙΚΑ
ΘΕΩΡΙΑ

Περιεχόμενα

1. Ο τρίτος θερμοδυναμικός Νόμος

Πειραματικά, όταν μειώνεται η θερμοκρασία ενός συστήματος μειώνεται και η εντροπία του. Αν μπορούσαμε να ψύξουμε ένα σώμα μέχρι το απόλυτο μηδέν $T \to 0$, τότε τα πετυχαίναμε την ελάχιστη εντροπία $S \to 0$.

Θεώρημα του Nernst ή 3ος θερμοδυναμικός Νόμος

Στο απόλυτο μηδέν ($T = 0$), οποιεσδήποτε αλλαγές στην κατάσταση γίνονται χωρίς μεταβολή της εντροπίας.

Το θεώρημα αυτό είναι απόρροια των πειραματικών αποτελεσμάτων, και για να συμφωνεί με τον 2ο θερμοδυναμικό νόμο διατυπώνεται ως εξής:

Είναι αδύνατο να φθάσουμε στη θερμοκρασία του απόλυτου μηδενός

Συμπεράσματα που προκύπτουν από το 3ο θερμοδυναμικό Νόμο:

$$\text{Όταν } T \to 0 \Rightarrow S \to 0 \;\Rightarrow C \to 0$$

Προσοχή, θεωρήσαμε σε όλα τα προηγούμενα ότι το σύστημα βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας

2. Συστήματα με αρνητικές θερμοκρασίες

Το **απόλυτο μηδέν** μπορεί μεν να προσεγγιστεί με διάφορες τεχνικές ψύξης, πλην όμως δεν μπορεί ποτέ να επιτευχθεί, σύμφωνα με τους νόμους της θερμοδυναμικής. Θερμοκρασίες κοντά στο απόλυτο μηδέν έχουν επιτευχθεί μόνο εργαστηριακά και απαιτούν πολλή προσπάθεια. Επομένως, οποιαδήποτε θερμοκρασία είναι πάντα μεγαλύτερη του απόλυτου μηδενός, συνεπώς πάντα θετική.

Οι λεγόμενες **αρνητικές θερμοκρασίες** έχουν να κάνουν με καταστάσεις της ύλης όπου καταλαμβάνονται καταστάσεις μεγάλης ενέργειας, και συνεπώς επιτυγχάνονται προσφέροντας ενέργεια σε ένα σύστημα και όχι αφαιρώντας.

Οι αρνητικές θερμοκρασίες μπορούν να υπάρξουν μόνο σε συστήματα των οποίων:
- η συνολική ενέργεια δεν μπορεί να υπερβεί μια μέγιστη πεπερασμένη τιμή
- και έχουν πεπερασμένο αριθμό ενεργειακών σταθμών.

Προσοχή ο ορισμός της θερμοκρασίας, όμως, ως μέση κινητική ενέργεια των σωματιδίων δεν έχει νόημα για τις αρνητικές θερμοκρασίες το ίδιο προκύπτει και από τους θερμοδυναμικούς νόμους.

☎ 6932 946778
www.pmoiras.weebly.com

Από τη σχέση του Boltzmann όμως θα ισχύει: $n = n_o e^{-\frac{U}{kT}} \Rightarrow$

$$T = -\frac{U}{k \ln\left(\frac{n}{n_o}\right)}$$

Καθαρά μαθηματικά μπορούμε να έχουμε αρνητική θερμοκρασία όταν:

$$\left.\begin{array}{l} U > 0 \\ n > n_o \end{array}\right\} T < 0$$

☎ 6932 946778
www.pmoiras.weebly.com

Σε ποια συστήματα έχει νόημα να μιλάμε για αρνητικές θερμοκρασίες;

1. Σε συστήματα που σχετίζονται με το **πυρηνικό σπιν** ή το σπιν του **ηλεκτρονίου**, όπου υπάρχει ένας πεπερασμένος αριθμός διαθέσιμων καταστάσεων, συνήθως δύο, που αντιστοιχούν στο διάνυσμα του σπιν να βρίσκεται προς τα πάνω ή προς τα κάτω.

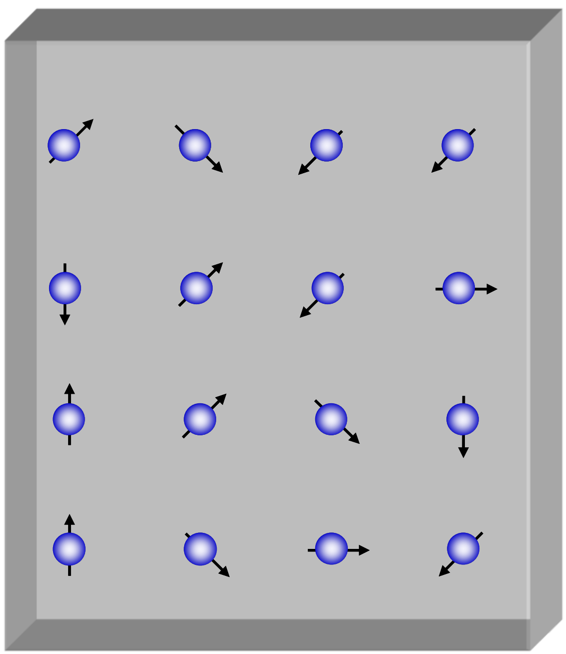
2. Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται επίσης σε πολλά συστήματα Leaser όπου ένα μεγάλο ποσοστό των ατόμων του συστήματος (σε Leaser αερίου ή χημικά Leaser) ή των ηλεκτρονίων (σε Leaser ημιαγωγών) βρίσκονται σε διεγερμένες καταστάσεις. Αυτό αναφέρεται σαν **αναστροφή πληθυσμού** και παίζει καταλυτικό ρόλο στην παραγωγή των ακτίνων Leaser.

☎ 6932 946778
www.pmoiras.weebly.com

Μελέτη παραμαγνητικού Στερεού

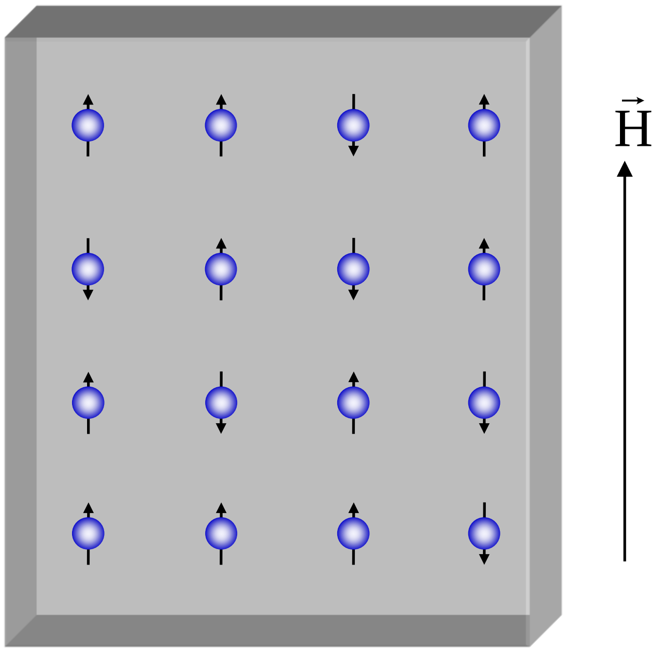
Ας υποθέσουμε ένα παραμαγνητικό στερεό (που μπορεί δηλαδή να εμφανίσει μαγνήτιση με την παρουσία ενός εξωτερικού πεδίου) με συνολικό σπιν κάθε ατόμου ½. Τα άτομα είναι διατεταγμένα στο χώρο του στερεού (πλεγματικές θέσεις) και το διάνυσμα του σπιν κάθε ατόμου είναι προσανατολισμένα τυχαία στο χώρο (δηλαδή, οι καταστάσεις του σπιν αντιστοιχούν στην ίδια ενέργεια).

Τυχαίος προσανατολισμός



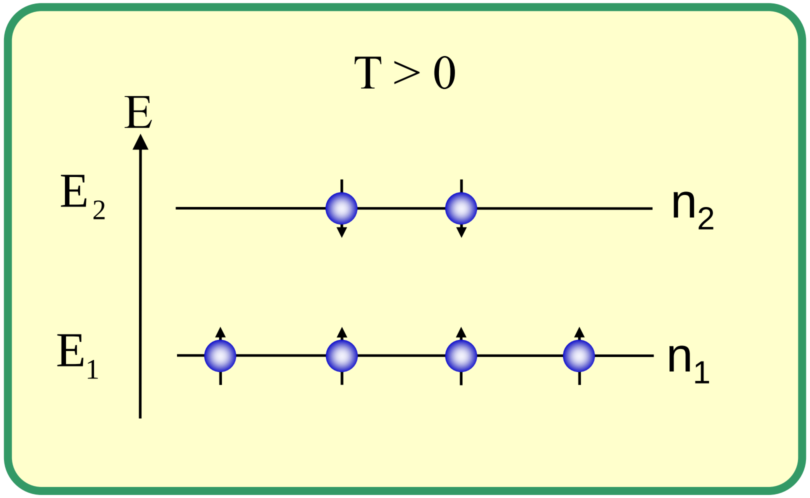
☎ 6932 946778
www.pmoiras.weebly.com

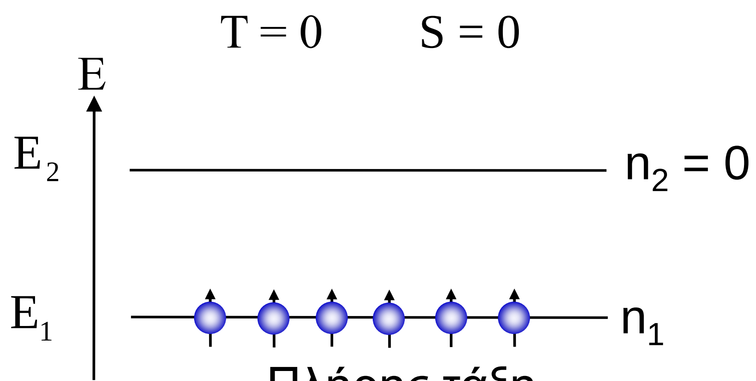
Όταν εφαρμοστεί ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο Η, τα επίπεδα της ενέργειας διαχωρίζονται, ώστε αυτά που βρίσκονται παράλληλα προς τη διεύθυνση του μαγνητικού πεδίου να έχουν διαφορετική ενέργεια και συγκεκριμένα μικρότερη ενέργεια με αυτά που βρίσκονται αντιπαράλληλα.



Κάποια άτομα (σπιν) θα ευθυγραμμιστούν με το πεδίο, με σκοπό να ελαχιστοποιήσουν την ενέργεια του συστήματος, επομένως ο αριθμός των ατόμων που είναι σε χαμηλότερη ενεργειακά κατάσταση θα είναι μεγαλύτερος από αυτών που βρίσκονται σε υψηλότερη ενεργειακά στάθμη.

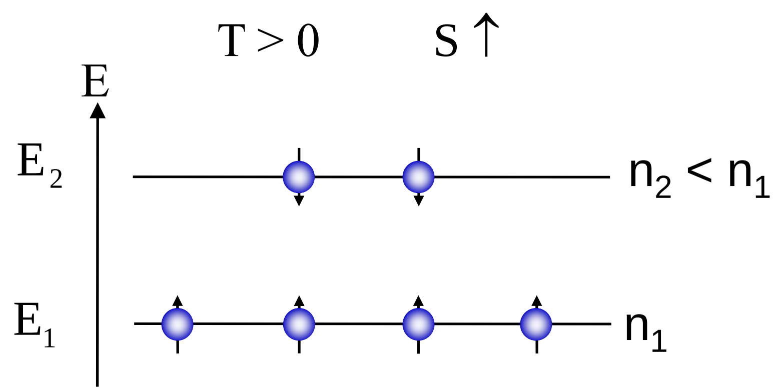
Με την εφαρμογή ενός H οι δυνατές ενεργειακές στάθμες κάθε ατόμου λόγω της αλληλεπίδρασης του σπιν με το μαγνητικό πεδίο θα είναι δύο:





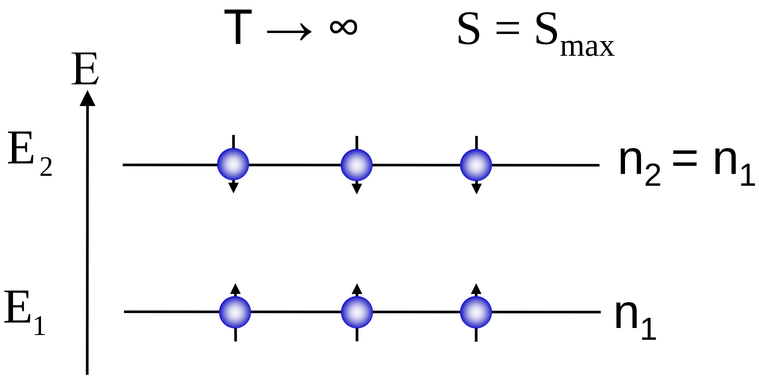
Πλήρης τάξη

Σε αυτό το σύστημα για T = 0 τα σωματίδια βρίσκονται στην θεμελιώδης ενεργειακή στάθμη και επομένως η εντροπία θα είναι μηδενική S = 0.



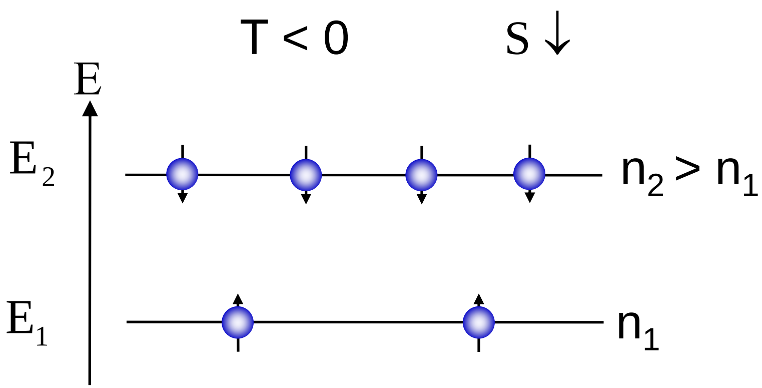
Αύξηση αταξίας

Με την αύξηση της θερμοκρασίας (προσφορά ενέργειας) τα σωματίδια διεγεί-ρονται και μεταβαίνουν κάποια από αυτά στην ανώτερη ενεργειακή στάθμη με συνέπεια η εντροπία του συστήματος να αυξάνει.



Πλήρης αταξίας

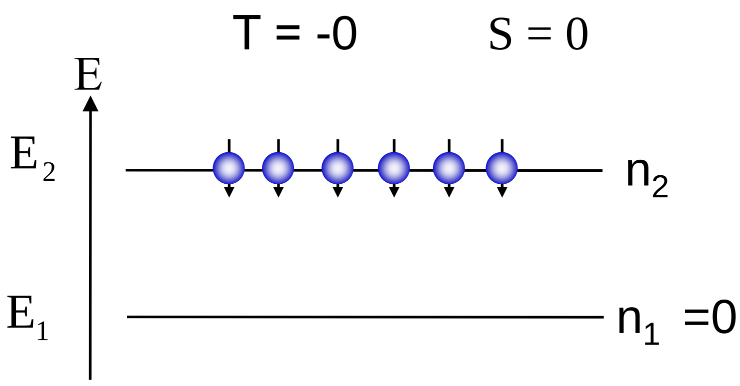
Όταν προσφέρουμε κι άλλη ενέργεια στο σύστημα η θερμοκρασία μπορεί να γίνει πολύ μεγάλη ($T \to \infty$) όταν τα σωματίδια κατανεμηθούν ισομερώς στις ενεργειακές στάθμη. Ενώ η εντροπία του συστήματος αποκτάει την μέγιστη τιμής της.
Η ενέργεια του συστήματος τότε θα είναι πολύ μεγάλη όχι όμως άπειρη που σημαίνει ότι ο ορισμός της θερμοκρασίας ως μέση ενέργεια χάνει το νόημα της.



Μείωση αταξίας

Αν στην κατάσταση αυτή προσφέρουμε κι άλλη ενέργεια, τα σωματίδια εξακολουθούν να μεταβαίνουν στην ανώτερη στάθμη, με αποτέλεσμα, ο αριθμός των σωματιδίων που είναι στην ανώτερη στάθμη να είναι μεγαλύτερος από αυτόν στην θεμελιώδη.
Κάτι τέτοιο σημαίνει μεγαλύτερη τάξη, δηλαδή μείωση της εντροπίας, ενώ $T < 0$, σύμφωνα με ότι δείξαμε ποιο πάνω.

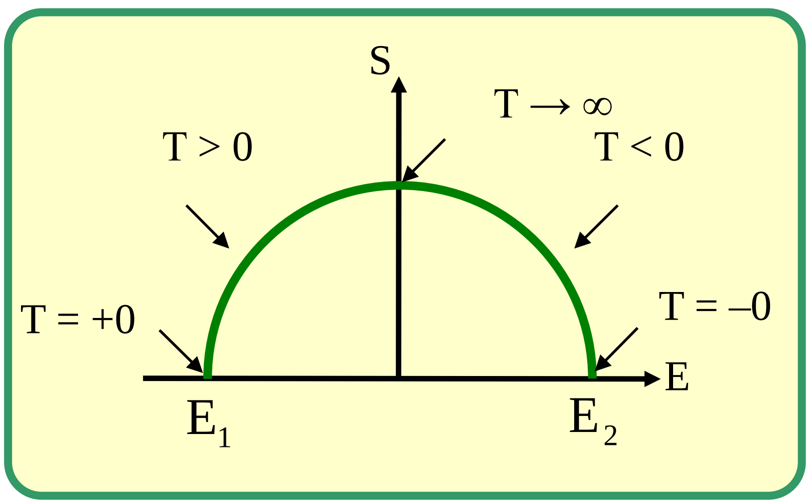
☎ 6932 946778
www.pmoiras.weebly.com



Πλήρης τάξη

Αν συνεχίσουμε να προσφέρουμε ενέργεια τότε όλα τα σωματίδια θα βρεθούν στην ανώτερη στάθμη, δηλαδή και πάλι προκύπτει πλήρης τάξη που σημαίνει ότι η εντροπία μηδενίζεται.
Αυτή η θερμοκρασία θα θεωρηθεί ως – 0 σε αντίθεση με το συνηθισμένο απόλυτο μηδέν (+0).

Στο επόμενο σχήμα παριστάνεται η εντροπία του συστήματος σαν συνάρτηση της ενέργειας.



Η T = +0 είναι σταθερή κατάσταση σε αντίθεση με την T = -0 δεν είναι σταθερή και για να διατηρείται χρειάζεται συνεχώς ένέργεια.

Κατά συνέπεια κάποιος θα περίμενε πως οι αρνητικές θερμοκρασίες που αναφέρονται στην κλίμακα Kelvin, θα εκφράζουν χαμηλότερες ενεργειακά καταστάσεις από την πλήρη θερμική αδράνεια που εκφράζει το απόλυτο μηδέν.

Όμως κάτι τέτοιο δεν ισχύει και αποκλείεται από τον ίδιο τον ορισμό του απολύτου μηδενός.

Στην ουσία τα συστήματα που έχουν αρνητική θερμοκρασία, αντιστοιχούν σε καταστάσεις υψηλότερης ενέργειας, από συστήματα των οποίων η θερμοκρασία αγγίζει το απόλυτο μηδέν.

3. Θερμοδυναμικά δυναμικά

Η **μεγιστοποίηση της εντροπίας**, σύμφωνα με την αρχή **$\Delta S \geq 0$**, αποτελεί το κριτήριο της θερμοδυναμικής ισορροπίας ενός απομονωμένου συστήματος. Επίσης, η αρχή αυτή δίνει και την επιτρεπόμενη κατεύθυνση των φυσικών διεργασιών που μπορούν να γίνουν μέσα σε ένα τέτοιο σύστημα όταν δεν βρίσκεται σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας.

Όμως είναι πάρα πολλές οι περιπτώσεις που έχουμε να εξετάσουμε συστήματα που δεν είναι απομονωμένα.

Από την εξέταση αυτή προκύπτει η ανάγκη εισαγωγής άλλων θερμοδυναμικών μεγεθών που να παίζουν, κατά κάποιον τρόπο, το ρόλο της εντροπίας στο μη απομονωμένο σύστημα.

Τα μεγέθη αυτά ονομάζονται **θερμοδυναμικά δυναμικά** και από αυτά θα δούμε την ελεύθερη **ενέργεια Helmholtz F** (ή απλώς ελεύθερη ενέργεια) και την **ελεύθερη ενέργεια Gibbs G** (ή ελεύθερη ενθαλπία) και την θερμοδυναμική συνάρτηση **Ενθαλπία H**.

3.1 Ενθαλπια

Η Ενθαλπία ορίζεται από τη σχέση:

$$H = U + PV$$

Είναι καταστατικό μέγεθος και εξαρτάται μόνο από την αρχική και τελική κατάσταση.

Το διαφορικό της είναι:

$$dH = dU + PdV + VdP$$

Επειδή $\delta Q = dU + PdV$

$$dH = \delta Q + VdP$$

Επειδή $\delta Q = TdS$

$$dH = TdS + VdP$$

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

Υπό σταθερή πίεση μπορεί να γραφεί $(dH)_P = \delta Q$ Άρα η C_P μπορεί να γραφεί:

$$C_P = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$$

Επίσης, υπό σταθερή η θερμότητα που ρέει από το ένα σώμα στο άλλο ισούται με τη διαφορά των ενθαλπιών. $Q = \Delta H$

3.2 Ελεύθερη Ενέργεια Helmholtz

Η ελεύθερη ενέργεια Helmholtz F ορίζεται από τη σχέση:

$$F = U - TS$$

Το διαφορικό της είναι:

$$dF = dU - TdS - SdT$$

Επειδή $\overset{TdS}{\delta Q} = dU + PdV$

$$dU = TdS - PdV$$

$$dF = -PdV - SdT$$

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

Υπό σταθερή θερμοκρασία (ισόχωρη μεταβολή) μπορεί να γραφεί

$$dF = -PdV = -\delta W \Rightarrow W = -\Delta F$$

Το έργο που παράγεται από μία αντιστρεπτή ισόθερμη μεταβολή ισούται με την αρνητική μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας.

☎ 6932 946778
www.pmoiras.weebly.com

3.3 Η ελεύθερη ενέργεια Gibbs

Η ελεύθερη ενέργεια Gibbs G ορίζεται από τη σχέση:

$$G = F + PV = H - TS$$

Το διαφορικό της είναι:

$$dG = dH - TdS - SdT$$

Επειδή $dH = TdS + VdP$

$$dG = VdP - SdT$$

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

3.4 Εσωτερική ενέργεια

Από τον 1ο θερμοδυναμικό Νόμο έχουμε

$$\overset{TdS}{\delta Q} = dU + PdV \Rightarrow dU = TdS - PdV$$

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

3.5 Οι σχέσεις του Maxwell

Ας συγκεντρώσουμε τους στατιστικούς ορισμούς:

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

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

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

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

Σχέσεις Maxwell

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

Όμοια βρίσκουμε

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

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

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

☎ 6932 946778
www.pmoiras.weebly.com