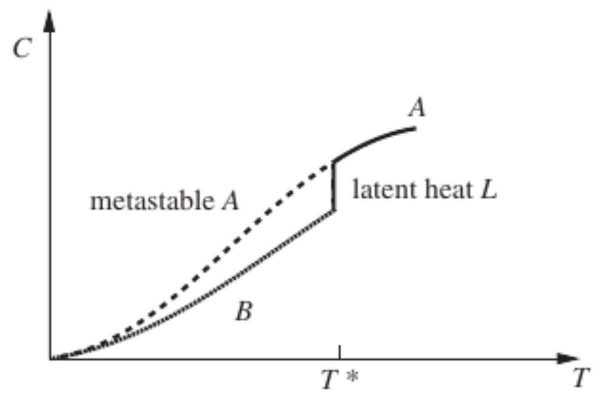
„TŘETÍ ZÁKON TERMODYNAMIKY"

NB: Postulát #4: $S = 0$ pro $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{X_j} = 0 \; (\Leftrightarrow T=0)$

- v klasické TD nemá absolutní hodnota entropie význam
  - roli hrají pouze rozdíly ΔS
- lze nicméně realizovat nízkoteplotní experimenty následujícího typu (převzato z Kardar: SF of particles, viz také Luscombe)



$$S(T^*+\epsilon) = S_A(0) + \int_0^{T^*} dT' \, \frac{C_A(T')}{T'}$$

$$= S_B(0) + \int_0^{T^*} dT' \, \frac{C_B(T')}{T'} + \frac{L}{T^*}$$

↑ teplota nízkoteplotního fázového přechodu

→ realizace: $T^* \to 0$ pomalu $\Leftrightarrow$ po stabilní traj. B
rychleji $\Leftrightarrow$ metastabilní traj. A

⇒ experimenty ukazují, že $S_A(0) = S_B(0)$, tedy že entropie systému u absolutní nuly je konstanta nezávislá na stavu (tj. ostatních ext. proměnných);

- historicky:

Thomsenův - Berthelotův princip

Při chemických reakcích se realizuje takový proces, který produkuje nejvíce tepla. ($\Leftrightarrow$ ze všech možných procesů se realizuje ten nejexotermičtější).

→ empirické pravidlo, popisující chem. reakce za konst. tlaku a teploty

$\to Q_{out} = H_i - H_f \quad (= -Q)$ je maximální $\Leftrightarrow$ $\underline{H_f \text{ je minimální}}$

- víme, že tento princip není správné!
  - $\to$ za konst. T, p se minimalizuje $G \Leftrightarrow$ maxima nabývá $\boxed{-\Delta G = -\Delta H + T\Delta S}$ (*)
  - přesto T-B dobře funguje pro nižší teploty (a často s dobrou přesností i v lab. podmínkách)
  - obecněji:

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \xrightarrow[\text{l'Hosp.}]{T\to 0} \lim_{T\to 0} \Delta S = \left(\frac{d\Delta H}{dT}\right)_{T=0} - \left(\frac{d\Delta G}{dT}\right)_{T=0}$$

- aby $\Delta G \simeq \Delta H$ na nezanedbatelném intervalu teplot, potom musí mít u $T=0$ stejný sklon

$$\Rightarrow \boxed{\lim_{T\to 0} \Delta S = 0}$$

<u>Nernst (1907)</u>

Walter H. Nernst (1864-1941, GER chem.)

změna entropie při libovolném procesu (tj. při lib. $\Delta X_j \neq 0$) v okolí absolutní nuly je nulová.

- $$\lim_{T\to 0} \left(\frac{\partial S}{\partial X_j}\right)_{T, X_{i\neq j}} = 0$$

- v blízkosti absolutní nuly izoterma splývá s adiabatou

<u>Planck</u>: $S(T\to 0) = 0$ („normuje" tuto adiabatu)

- v rámci klasické TD se tedy jedná o dodatečný empirický zákon, argumentace nemusí být přesvědčivá, neboť nemá jinou než nepřímou exp. oporu
- 3TDZ je navíc ve zdánlivém rozporu s klasickými modely plynů/látek: pro id./vdW plyn je

$$S(T \to 0) = -\infty \qquad (S \sim \log T)$$

→ problém není v 3TDZ ale v klas. modelech; u $T \to 0$ dominují kvant. efekty a potřebujeme modely vycházející z kvant. SF

- SF: $S \sim \log W(T, X_1, \dots, X_n)$

  W ... poč. mikrostavů odpovídajících makrostavu $M = \{T, X_1, \dots, X_n\}$

  ⇒ nezávislost $W(T \to 0)$ na X_i vyplyne přirozeně

  ⇒ pro většinu (ale ne ∀) modely dostaneme

$$W(T \to 0) = 1 \Rightarrow S(T \to 0) = 0$$

Důsledky Nernstova zákona

$dF = -S dT - p dV$

1, koeficienty lin. odezvy pro $T \to 0$

$$\boxed{\left(\frac{\partial X_j}{\partial T}\right) \to 0 \text{ pro } T \to 0}$$

$$\to \alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \Big/ dG = -S dT + V dp \Big/ = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \xrightarrow{T \to 0} 0$$

$S(T \to 0, p) = S(T)$

$$\to \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \xrightarrow{T \to 0} 0 \Leftrightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \to 0$$

2, <u>tepelné kapacity</u>

$$S(T,X) - S(0,X) = \int_0^T dT' \frac{C_X(T')}{T'} < +\infty$$

$$\Rightarrow \quad C_X(T \to 0) = 0$$

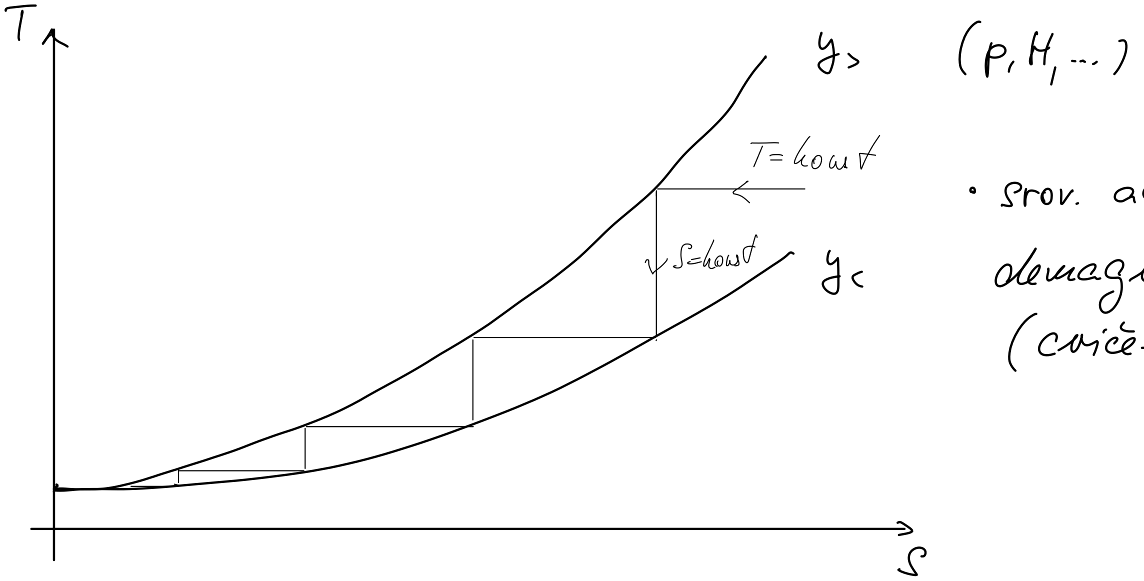
$\Rightarrow H$ i G mají u $T=0$ nulovou derivaci

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} = C_p \right)$$

3, <u>Nedosažitelnost absolutní nuly</u>

"Žádným vratným procesem vycházejícím z $T>0$ nelze dosáhnout stavu $T=0$ konečným počtem kroků"

$\to$ důsledek splynutí adiabaty s izotermou (?)



• srov. adiabat. demagnetizace (cvičení)

$\to$ interpretace nedosažitelnosti $T=0$ jako důsledku Nernstova postulátu je sporná; lze také argumentovat, že $C(T\to 0) \to 0$ dosažitelnost absolutní nuly usnadňuje (z pohledu objemu potřebné práce)

<u>Př:</u> Uvažujme 2 objekty A, B s teplotami $T_A^i > 0$ a $T_B^i > 0$

i, Nechť mají tělesa konst. tepelné kapacity $C_A, C_B > 0$. Určete práci potřebnou k uvedení tělesa A na teplotu $T_A = 0$

ii, Nechť $C_B \to \infty$ a tedy $T_B = T_B^i = \text{konst.}$ Opět určete práci potřebnou pro $T_A = 0$

iii, Nechť $C_A \propto T^\alpha$, $C_B \propto T^\alpha$. Jakou práci potřebujeme nyní?