

III Zasada Termodynamiki

Postulat Nernsta: Entropia każdego ciała doskonale jednolitego przy dążeniu do temperatury zera bezwzględnego dąży do wartości granicznej niezależnej od parametrów określających jego stan (ciśnienia, objętości, itp.)

Postulat Plancka: dla ciał w stanie równowagi trwałej możemy przyjąć, że ta graniczna wartość entropii wynosi zero.

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

Postulat Plancka nie działa dla wszystkich materiałów. Pewne materiały mogą osiągać w temperaturze zerowej stan metatrwały i mają wtedy dodatnią tzw. **entropię resztkową**, której wartość także nie zależy od parametrów układu.

Układy rzeczywiste składają się ze słabo oddziałujących podukładów, co wiąże się z hierarchiczną budową materii. Zjawiska związane z kolejnymi piętrami tej hierarchii (atom, jądro, nukleon,...) mogą ujawniać się w różnych skalach temperatur. Wygodne w tym kontekście jest:

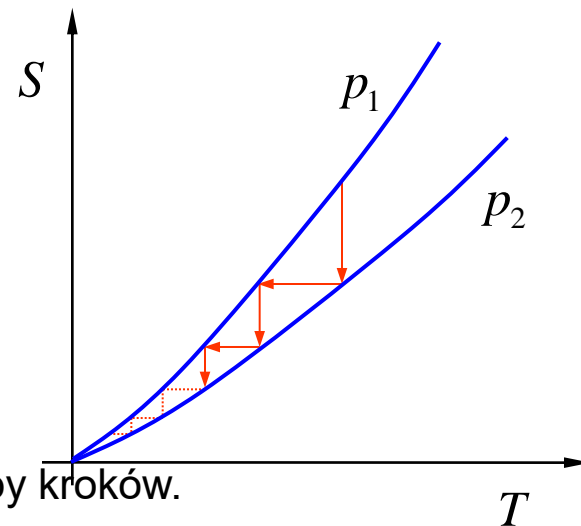
Sformułowanie Simona: Wkład do entropii układu w równowadze termodynamicznej od każdego podukładu dąży do zera przy $T \rightarrow 0$

Jeszcze inne sformułowanie III zasady :

Nie da się osiągnąć temperatury zera bezwzględnego w wyniku skończonej liczby procesów.

Linie odpowiadające różnym wartościom parametru p (np. ciśnienia) na wykresie $S(T)$ zbiegają się w jednym punkcie.

Dojście do $T = 0$ wymaga nieskończonej liczby kroków.



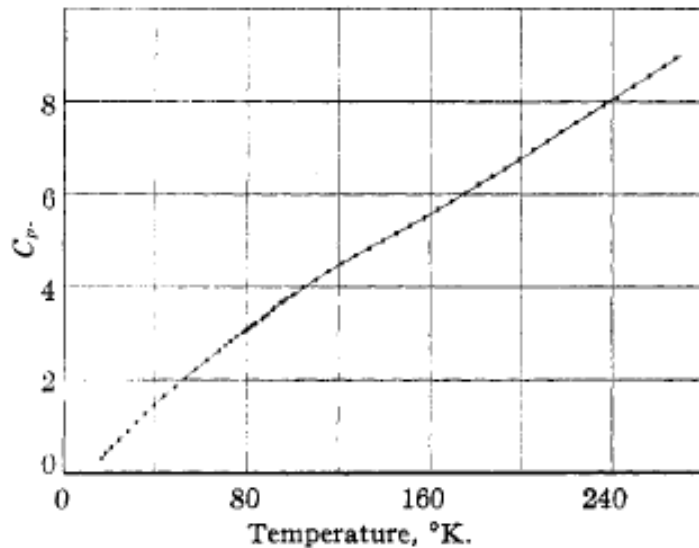


Fig. 2.—Heat capacity in calories per degree per mole of ice.

Entropia termiczna wyznaczona na podstawie przebiegu $C_p(T)$

$$S(T) - S(0) = \int_0^T \frac{C_p(T)}{T} dT$$

TABLE III

CALCULATION OF ENTROPY OF WATER

0-10°K., Debye function $h\nu/k = 192$	0.022
10-273.10°K., graphical	9.081
Fusion 1435.7/273.10	5.257
273.10-298.10°K., graphical	1.580
Vaporization 10499/298.10	35.220
Correction for gas imperfection	0.002
Compression $R \ln 2.3756/760$	-6.886

Cal./deg./mole 44.28 ± 0.05

Entropia statystyczna
Obliczona na podstawie
 $S = k \ln(\Omega)$

→ cal./deg./mole 45.10

Entropia wybranych gazów w [cal./deg./mol]

Substancja	Entropia Statystyczna	Entropia Termiczna
O ₂	40.68	40.70
N ₂	36.42	36.53
Cl ₂	51.55	51.56
CH ₄	36.61	36.53

Entropia statystyczna i termiczna są jednakowe.
 $S \rightarrow 0$ dla $T \rightarrow 0$

Entropia wybranych gazów w [cal./deg./mol]

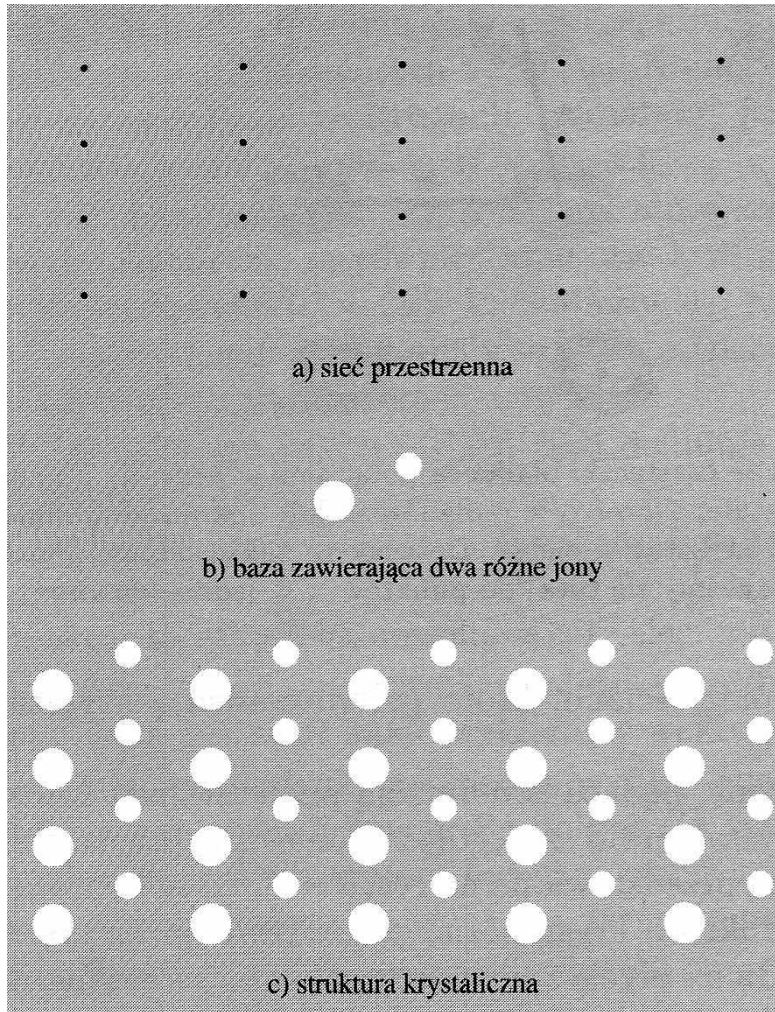
Substancja	Entropia Statystyczna	Entropia Termiczna	Różnica
CO	38.32	37.20	1.12
NO	43.75	43.03	0.72
N ₂ O	48.50	47.36	1.14
H ₂ O	45.10	44.29	0.81

Entropia statystyczna jest dla tych gazów większa od entropii termicznej !

$S \rightarrow S_0 > 0$ dla $T \rightarrow 0$

J. Wilks, „The Third Law of Thermodynamics”, Oxford University Press, 1961

Co to jest kryształ ?



Według: C. Kittel
Wstęp do fizyki ciała stałego

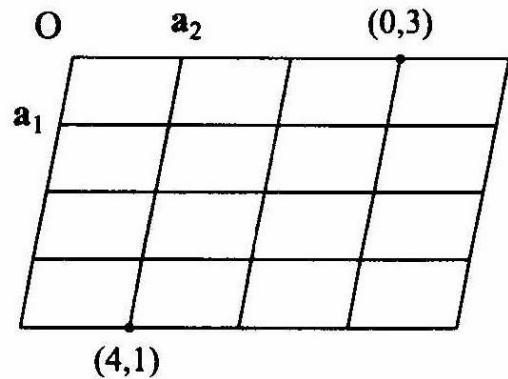
Matematyczny opis

Sieć :

Zbiór węzłów sieci w położeniach jako kombinacje liniowe trzech niewspółliniowych wektorów: $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$

$$\vec{L} = l_1 \vec{a}_1 + l_2 \vec{a}_2 + l_3 \vec{a}_3$$

gdzie l_1, l_2, l_3 są całkowite



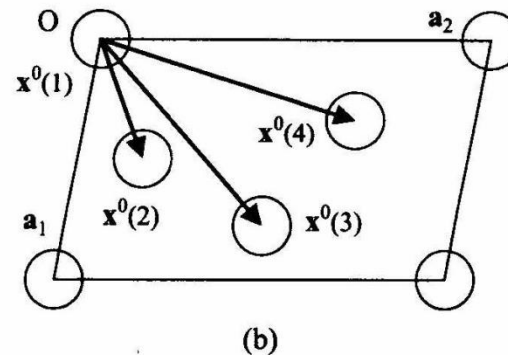
(a)

Baza:

Zbiór atomów położonych wewnątrz komórki elementarnej. Atomy mają współrzędne:

$$\vec{x}^o = x_1^o \vec{a}_1 + x_2^o \vec{a}_2 + x_3^o \vec{a}_3$$

gdzie $0 \leq x_i^o < 1$



(b)

Według: S. Van Smaalen „Incommensurate Crystallography”

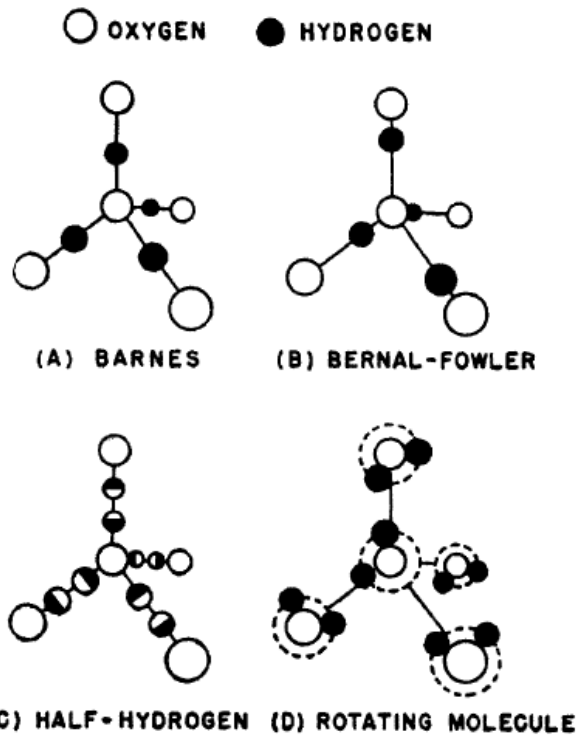


FIG. 2. Schematic diagram of four structural models which are used in calculating pattern intensities for various proposed structures of ice.

E.O. Wollan, W.L. Davidson, C.G. Shull, Phys. Rev. 76, 1348 (1949)

Pionierskie eksperymenty rozpraszania neutronów w Oak Ridge National Laboratory – circa 1950



Clifford Shull
(Nobel 1994)



Ernest Wollan (left) and Clifford Shull (right) conducted some of the world's first neutron scattering experiments using a diffractometer, installed at ORNL's Graphite Reactor in 1950.

Wyniki pomiarów dyfrakcji neutronów potwierdzają model Paulinga, tzw. „half-hydrogen”

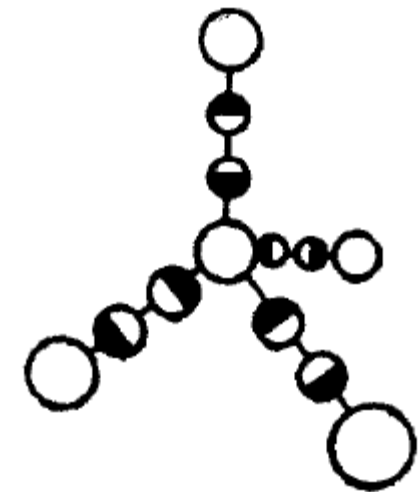
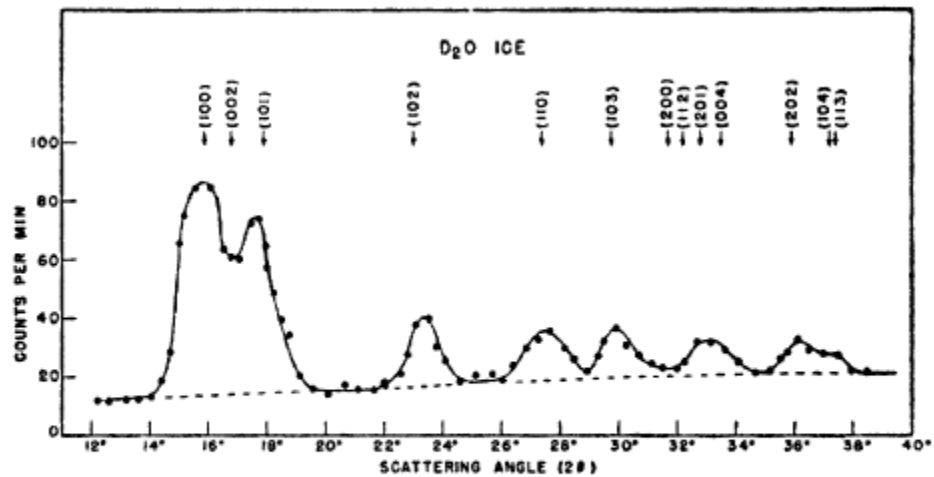


FIG. 1. Neutron diffraction powder pattern of heavy ice (D₂O) taken at -90°C with neutrons of wave-length 1.06Å.

E.O. Wollan, W.L. Davidson, C.G. Shull, Phys. Rev. 76, 1348 (1949)

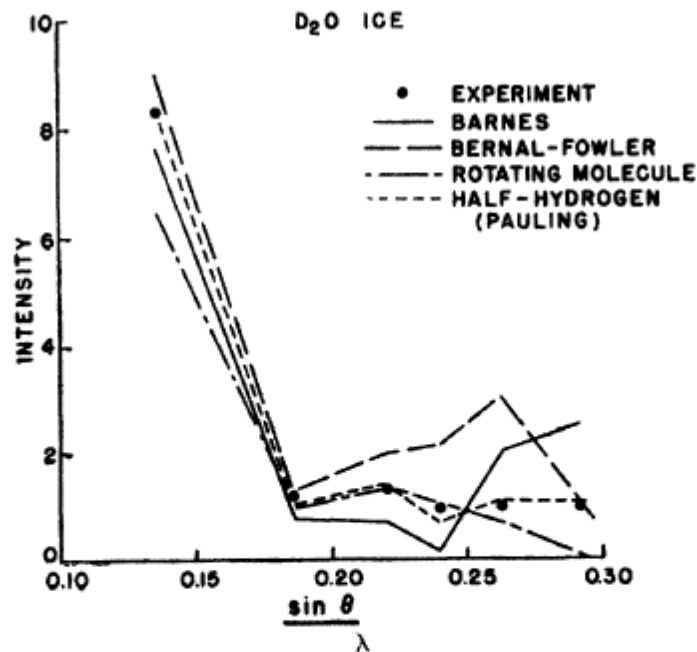


FIG. 3. Comparison of experimental intensities for D₂O ice with those calculated according to four proposed structures. The six observed intensity values listed in the last column of Table I are plotted as the experimental points in this figure. The lines joining the calculated intensity values are of no significance except for being a visual aid.

E.O. Wollan, W.L. Davidson, C.G. Shull, Phys. Rev. 76, 1348 (1949)

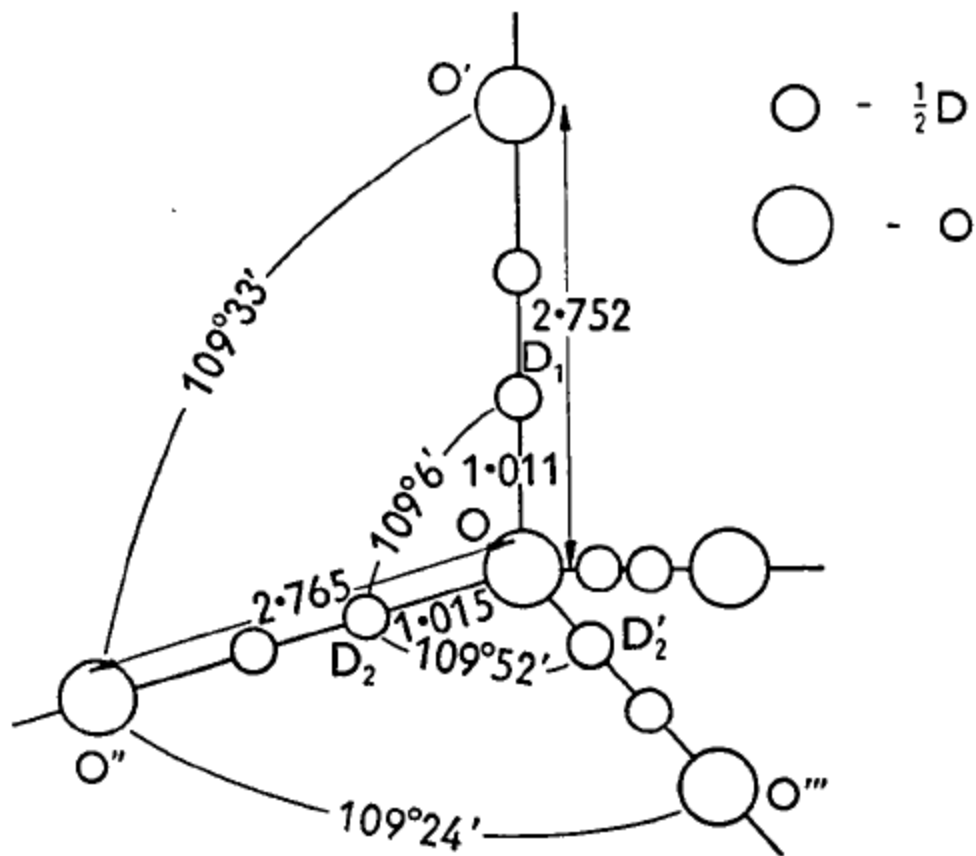


Fig. 2. Structural relationships in one tetrahedron of the ice structure. The distances and angles are those at $-50^{\circ}C$.

S. W. PETERSON AND HENRI A. LEVY, *Acta Cryst.* 10, 70 (1957).

We wish to thank Mr. C. C. Stephenson for assisting with the experimental work.

Summary

The heat capacity of ice has been measured between 15 and 273°K.

It has previously been shown by Giauque and Ashley that a discrepancy exists between the spectroscopic value of the entropy and the $\int_0^T C_p d \ln T$ for water.

The purpose of the present investigation was to make an accurate determination of the discrepancy.

With the assistance of the well-known values for the heats of fusion and vaporization of water

we find that the $\int_0^T C_p d \ln T = 44.28 \pm 0.05$ cal./deg./mole for H₂O (g.) at one atmosphere and 298.1°K. The spectroscopic value is 45.10 leading to a discrepancy of 0.82 cal./deg./mole. This is in excellent agreement with the theoretical discrepancy 0.806 calculated by Pauling on the assumption of random orientation of hydrogen bond directions in ice.

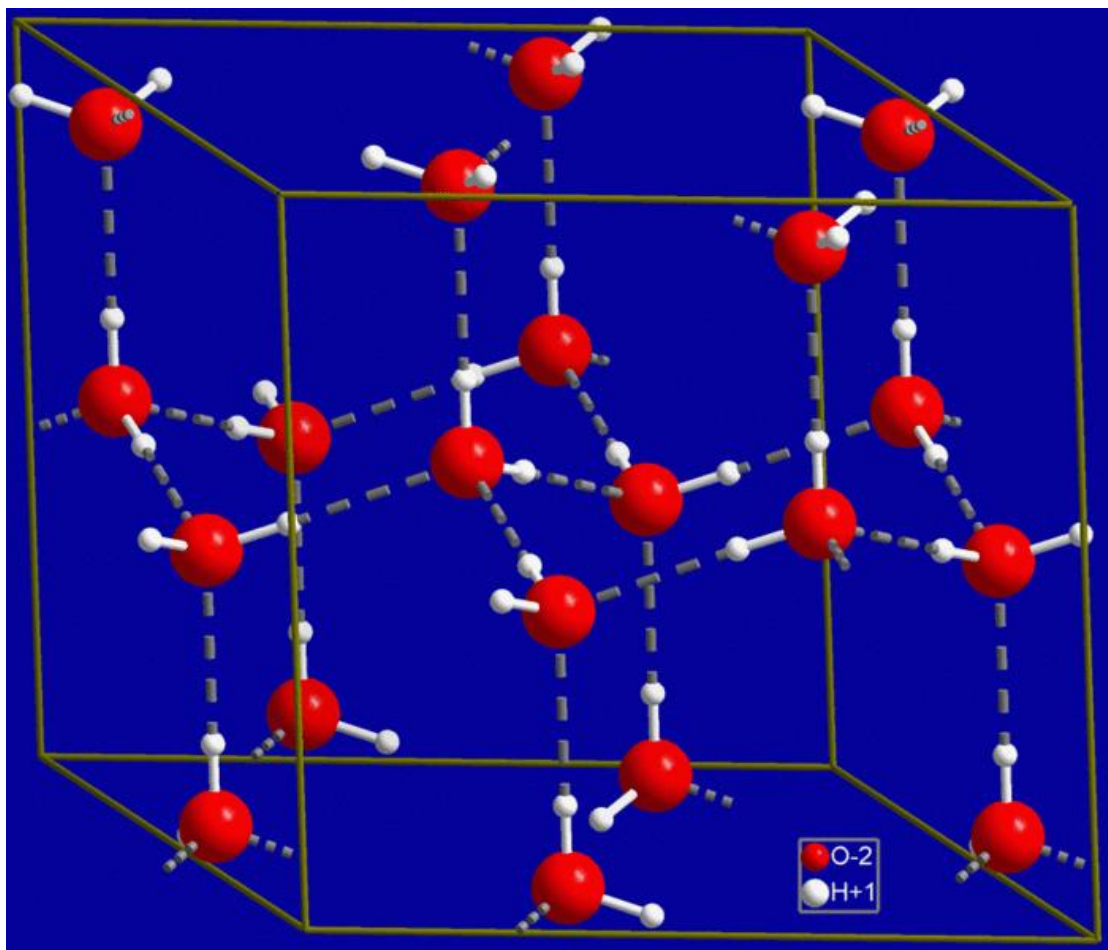
Experiments have been described in which ice was cooled slowly or rapidly to low temperatures or was allowed to stand for long periods of time at low temperatures. No difference in the thermal properties of ice was observed in these experiments.

BERKELEY, CALIF.

RECEIVED MARCH 30, 1936

The contribution of this lack of regularity to the entropy of ice is thus $R \ln 3/2 = 0.805$ E. U. The observed entropy discrepancy of ice at low temperatures is 0.87 E. U., obtained by subtracting the entropy difference of ice at very low temperatures and water vapor at standard conditions, for which the value 44.23 E. U. has been calculated from thermal data by Giauque and Ashley,⁷ from the spectroscopic value 45.101 E. U. for the entropy of water vapor given by Gordon.⁸ The agreement in the experimental and theoretical entropy values provides strong support of the postulated structure of ice.⁹

Schematyczne przedstawienie struktury krystalicznej lodu I (struktura heksagonalna)



Pamiętamy, że z różniczki funkcji G (dla $n = \text{const.}$):

$$dG = -SdT + Vdp$$

Wynika tożsamość Maxwella:

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

Obliczmy teraz granicę:

$$\begin{aligned}\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p &= -\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\lim_{T \rightarrow 0} \left(\lim_{\Delta p \rightarrow 0} \frac{S(T, p + \Delta p) - S(T, p)}{\Delta p} \right) \\ &= -\lim_{\Delta p \rightarrow 0} \left(\lim_{T \rightarrow 0} \frac{S(T, p + \Delta p) - S(T, p)}{\Delta p} \right) = 0\end{aligned}$$

- Oznacza to, że w temperaturze zera bezwzględnego współczynnik rozszerzalności objętościowej wynosi zero.

Biorąc pod uwagę funkcję F mamy:

$$dF = -SdT - pdV$$

Z czego wynika tożsamość Maxwella:

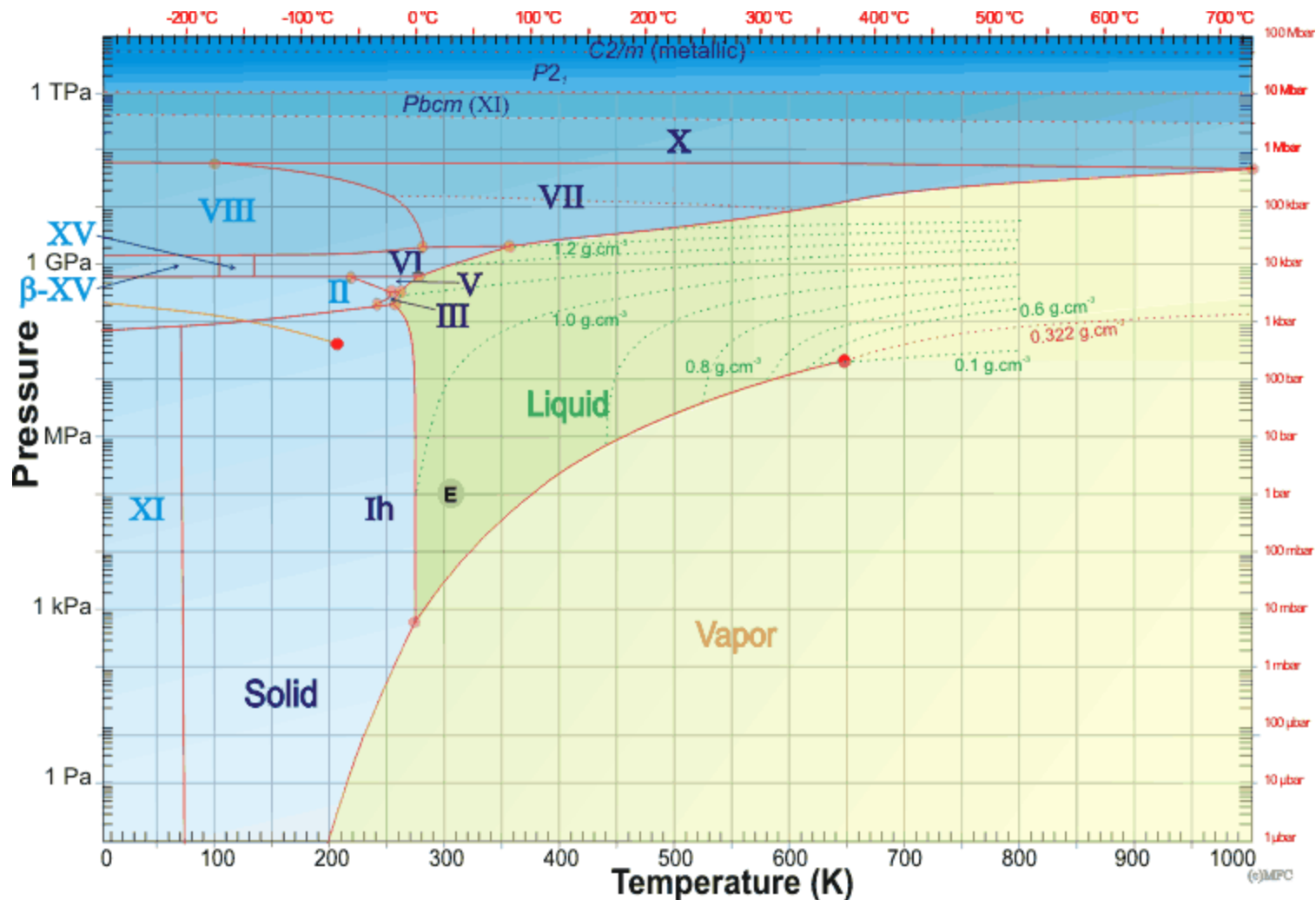
$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

Obliczając, jak poprzednio, granicę $T \rightarrow 0$ dostaniemy:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = 0$$

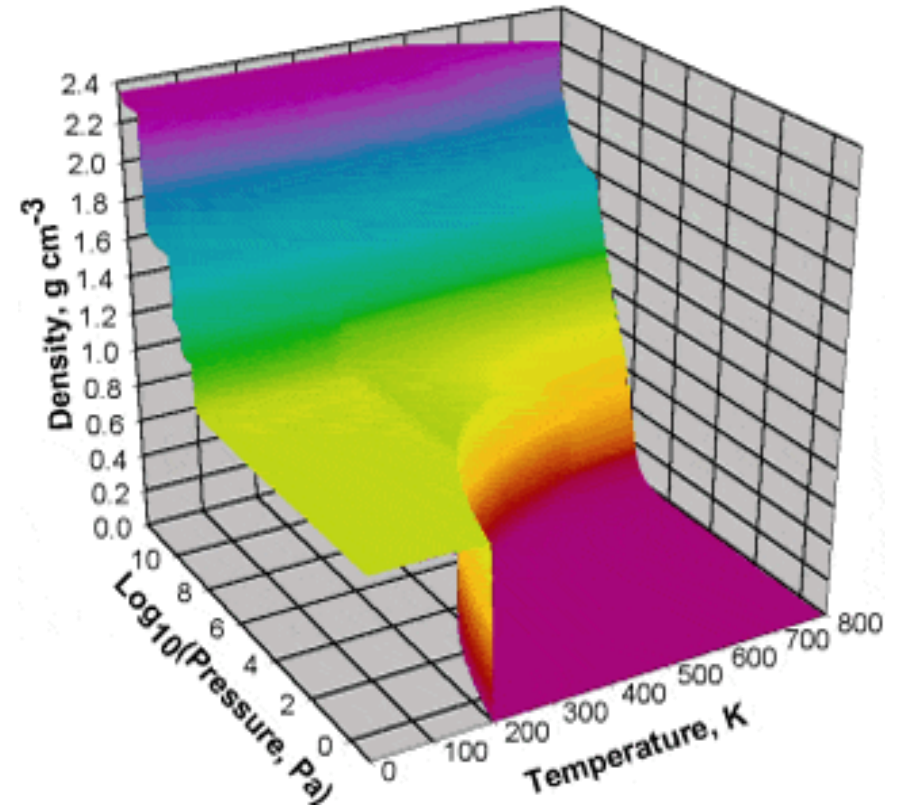
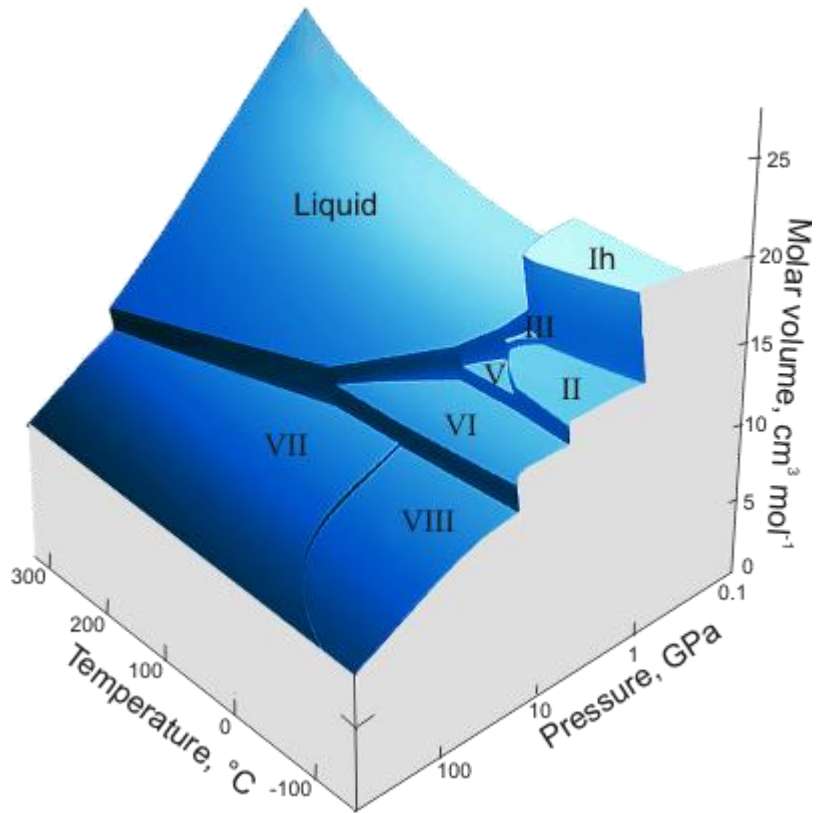
➤ Współczynnik temperaturowej zmiany ciśnienia jest równy zero w $T = 0$

Rozszerzenie informacji o diagramie fazowym wody/łodu

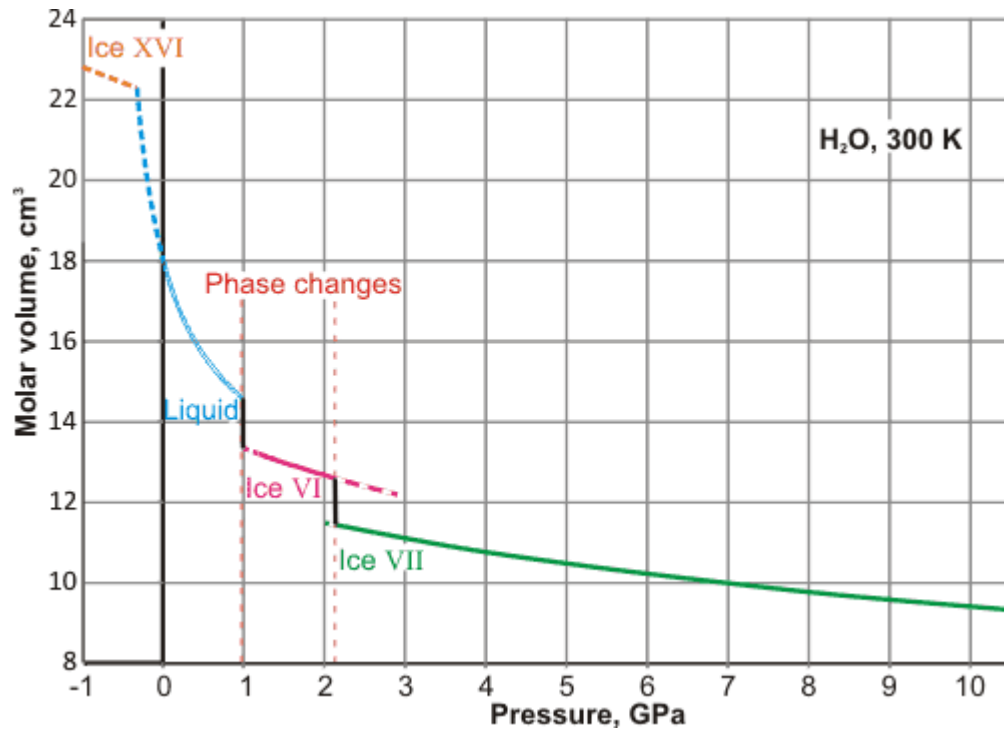


http://www1.lsbu.ac.uk/water/water_phase_diagram.html

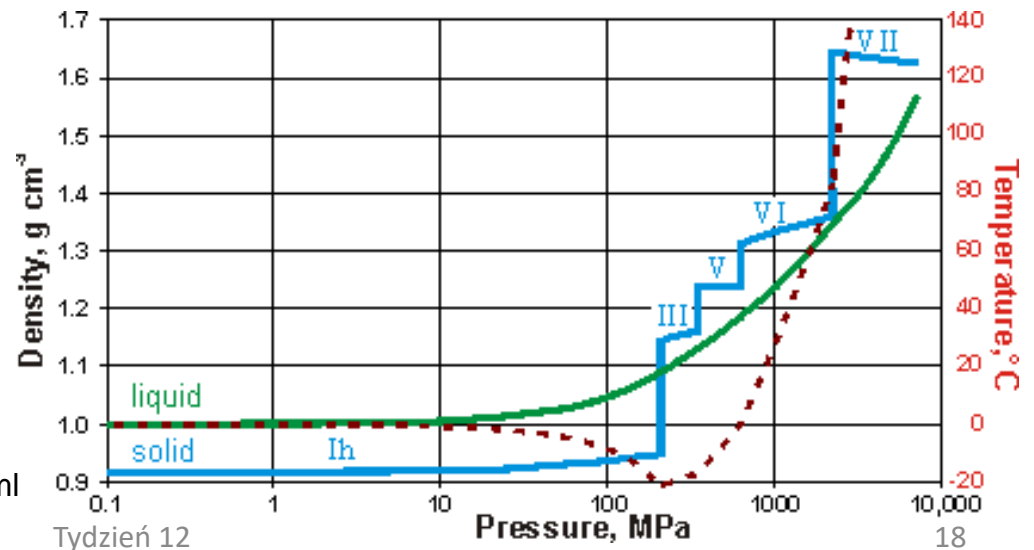
Gęstość / objętość molowa wody / lodu



http://www1.lsbu.ac.uk/water/water_phase_diagram.html



Zmiany gęstości pod wpływem ciśnienia



http://www1.lsbu.ac.uk/water/water_phase_diagram.html

Zmiany gęstości woda/para oraz lód I / przechłodzona woda

