

# Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»



Навчально-науковий інститут  
Хімічних технологій та інженерії



## Фізична хімія

### Лекція 4

Харків 2023

# ЗМІСТ

1. *Самодовільні процеси*
2. *Ентропія*
3. *Аналітичне формулювання II закону термодинаміки*
4. *Статистичний сенс II закону термодинаміки*
5. *Розрахунок абсолютного значення ентропії*
6. *Зміна ентропії в фізичних процесах.*
7. *Зміна ентропії внаслідок перебігу хімічних реакцій.*

# Самодовільні процеси

**Самодовільний процес** перебігає без будь-якого зовнішнього впливу, а **несамодовільний процес** для перебігу потребує зовнішнього впливу.

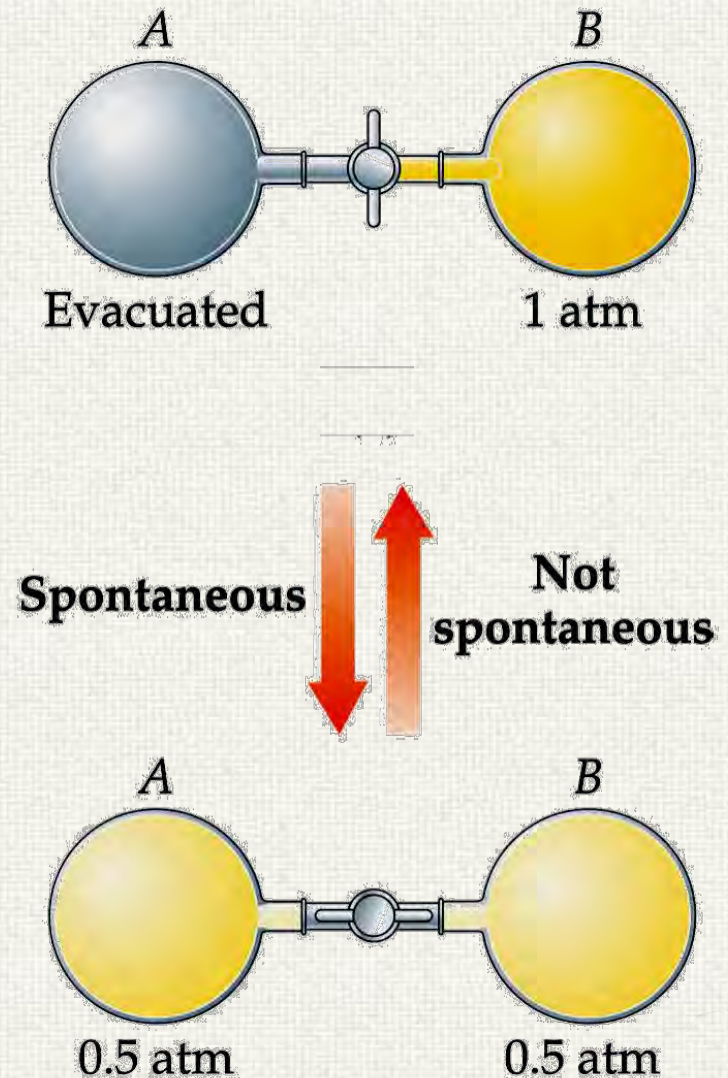
Самодовільні процеси наближують систему до рівноваги, тоді як несамодовільні – навпаки, віддаляють від цього стану.

Серед самодовільних процесів можна виділити ***механічні, термічні, хімічні...***, всі вони сприяють розупорядковуванню систем.

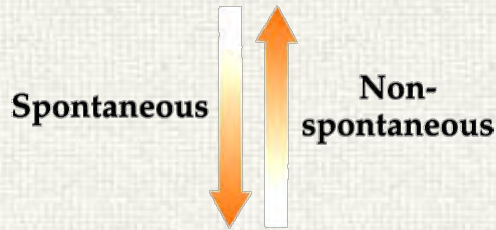


# Самодовільний процес

- Якщо механічно вакуумовану судину **A** приєднати до судини **B**, в якій газ знаходиться під тиском, та відкрити кран, то за рахунок самодовільного переміщення молекул газу тиск в обох ємностях вирівняється.
- Зворотній процес не є самодовільним.



# Самодовільний процес

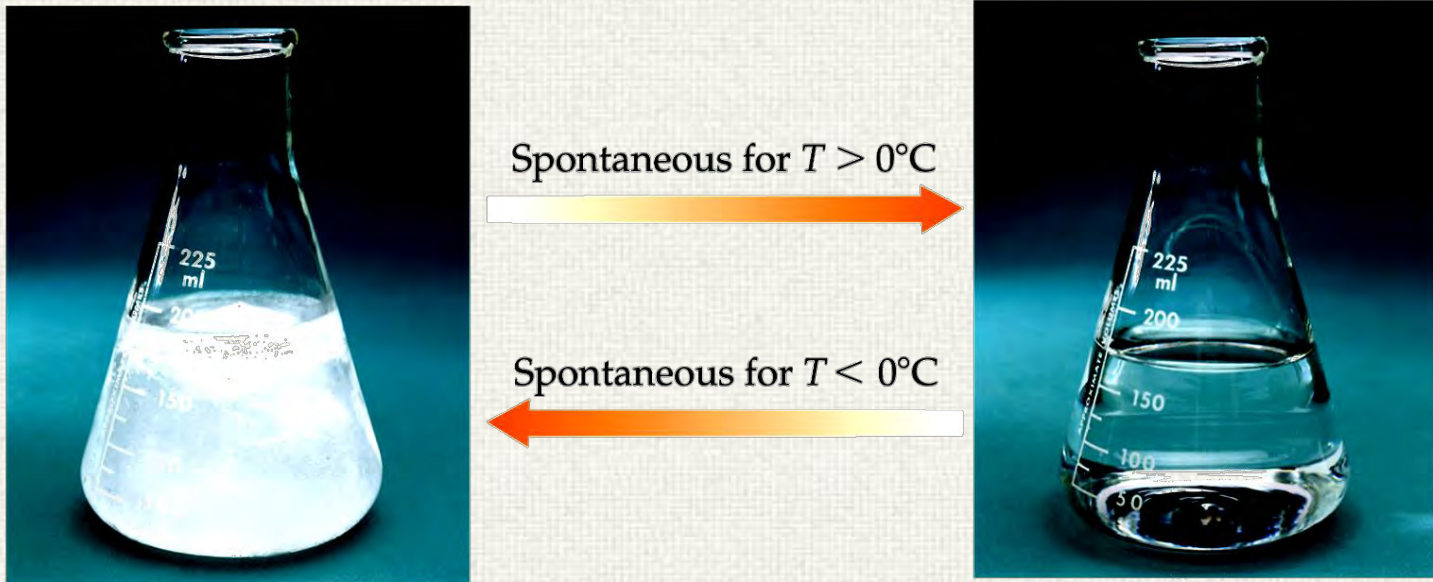


**Хімічна** взаємодія металевого зразка з агресивним компонентами середовища є результатом перебігу самодовільних реакцій (**корозія**), зворотній процес самодовільно не відбувається



# Самодовільний процес

- Процес, що є самодовільним за одних температур, може не бути несамодовільним при інших.
- Вище за  $0^{\circ}\text{C}$  лід самодовільно розплавиться.
- Нижче  $0^{\circ}\text{C}$  самодовільним є зворотний процес.



# II закон термодинаміки: витоки

- Перший закон термодинаміки не дозволяє передбачити, чи буде даний процес **самодовільним** або **несамодовільним**, наприклад, самодовільний перехід теплоти від холодного тіла до гарячого не заперечує першому закону термодинаміки, як і самодовільне розподілення розчину на складові речовини або самодовільне стиснення газів.
- На питання, чи буде проходити процес, наприклад хімічна реакція, самодовільно, якими параметрами буде характеризуватись система, коли перейде у стан термодинамічної рівноваги, можна отримати відповідь за допомогою **другого закону термодинаміки**. Він дозволяє створити систему співвідношень між параметрами стану системи, за допомогою яких можна одержати фундаментальні результати, що відіграють важливу роль у фізичній хімії та техніці.
- Основний зміст другого закону термодинаміки полягає у ствердженні існування **ентропії** та її незменшення в ізольованій системі, тому другий закон термодинаміки називають законом спрямованості процесу в ізольованій системі (закон зростання  $S$ ). Історично він був отриманий спочатку в результаті аналізу роботи теплових машин.



# Теплові машини: історичний аспект.

- Найбільш важливі дослідження теплоти у першій половині XIX століття проводились з практичною метою покращити роботу парової машини.
- Англійський винахідник **Джеймс Уатт** (1736–1819) сформулював завдання: скільки вугілля необхідно для одержання певної роботи і якими засобами при заданій величині роботи можна звести до мінімуму кількість витраченого пального?
- За дослідження цієї практичної проблеми взявся інженер **Саді Карно**, який у 1824р. висловив геніальну думку: для одержання роботи в тепловій машині необхідна різниця температур і два джерела теплоти з різними температурами. Іншими словами, віддача теплової машини обмежена значеннями температур нагрівача і холодильника.



**Саді Карно**  
1796-1832



# Теплові машини: історичний аспект.

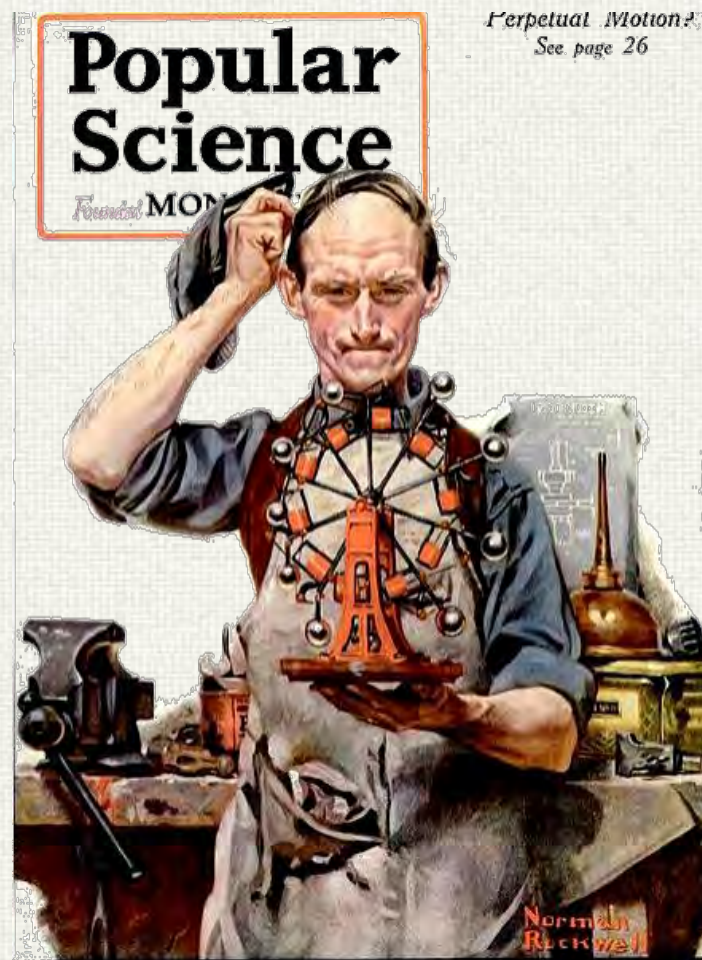
- **Постулат Клаузіуса:** єдиним результатом будь-якої сукупності процесів не може бути перехід теплоти від холодного тіла до гарячого.
- **Постулат Томпсона:** теплота найхолоднішого з тіл, що беруть участь у процесі, не може бути джерелом роботи.
- **Постулат Планка:** будь-яка форма енергії може повністю перетворюватись в теплоту, але теплота перетворюється в інші види енергії лише частково



У. Томсон (лорд Кельвін)  
1824 - 1907

# Теплові машини: історичний аспект.

- Оствальд стверджує: *неможливе створення вічного двигуна другого роду.*
- **Вічний двигун другого роду** - теплова машина, що виконує роботу тільки за рахунок поглинання теплоти із навколишнього середовища, але не передає частини її іншим тілам. При її роботі закон збереження енергії не порушується, але створення такої машини неможливе.



Perpetuum mobile?