

# Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»



Навчально-науковий інститут  
Хімічних технологій та інженерії



## Фізична хімія

### Лекція 5

Харків 2023

# ЗМІСТ

1. *Змінення ентропії в фізичних процесах.*
2. *Зміна ентропії внаслідок перебігу хімічних реакцій.*
3. *Розрахунок абсолютного значення ентропії*
4. *Третій закон термодинаміки*
5. *Постулат Планка*
6. *Характеристичні функції та термодинамічні потенціали*
7. *Співвідношення Максвелла*
8. *Рівняння Гіббса – Гельмгольца.*
9. *Температурна залежність  $\Delta G$ .*

# Змінення ентропії у основних термодинамічних процесах

## Ізотермічний процес ( $T = \text{const}$ ).

$$Q_{\delta T} = PdV \quad \text{і} \quad dS_T = PdV/T.$$

Звідси

$$\Delta S_T = \int_{V_1}^{V_2} \frac{PdV}{T} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRTdV}{V \cdot T} = nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{P_1}{P_2}.$$

Для фазового перетворення (плавлення, випарювання, кристалізація та ін.), що завжди проходить при постійній температурі, можна отримати

$$\Delta S_{\text{ф.п}} = \Delta H_{\text{ф.п}} / T_{\text{ф.п}},$$

де  $\Delta H_{\text{ф.п}}$  – теплота фазового переходу;  $T_{\text{ф.п}}$  – температура фазового переходу.

# Змінення ентропії у основних термодинамічних процесах

## Ізохоричний процес ( $V = \text{const}$ ).

$$\delta Q_V = C_V dT \quad dS_V = \frac{C_V}{T} dT$$

Звідси

$$\Delta S_V = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT.$$

Для ідеального газу ( $C_V = \text{const}$ )

$$\Delta S_V = C_V \ln \frac{T_2}{T_1}.$$



# Змінення ентропії у основних термодинамічних процесах

## Ізобаричний процес ( $P = \text{const}$ ).

$$\delta Q_p = C_p dT \quad dS_p = \frac{C_p}{T} dT$$

**Звідси**

$$\Delta S_p = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT$$

**Для ідеального газу ( $C_p = \text{const}$ )**

$$\Delta S_p = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

# Змінення ентропії у основних термодинамічних процесах

## Адіабатичний процес.

В адіабатичному процесі  $\delta Q=0$ , тому  $dS=0$  і

**$S=\text{const.}$**

Таким чином, адіабатичний рівноважний процес можна назвати ***ізоентропійним.***



# Змінення ентропії у основних термодинамічних процесах

## Зміни ентропії ідеального газу.

Для оборотного процесу з ідеальним газом, в якому єдиним видом роботи є робота сил розширення, можна записати

$$\delta Q = dU + PdV = nC_V dT + PdV.$$

Далі, з урахуванням  $C_V = C_p - R$ ,

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT + \int_{V_1}^{V_2} \frac{P}{T} dV = nC_V \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{P_2}{P_1}$$



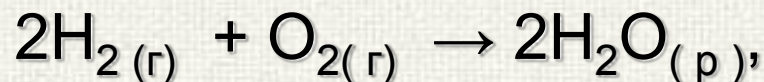
# Зміна ентропії внаслідок перебігу хімічних реакцій.

Для хімічних реакцій:

$$\Delta S^{\theta}_{xp} = \sum n \Delta S^{\theta} (\text{продукти}) - \sum n \Delta S^{\theta} (\text{реактанти})$$

де  $\Delta S^{\theta}_m$  - **стандартна молярна ентропія**

*Наприклад:*



$$\Delta S^{\theta}_{xp} = 2\Delta S^{\theta}(\text{H}_2\text{O})(\text{р}) - (2\Delta S^{\theta}(\text{H}_2)(\text{г}) + \Delta S^{\theta}(\text{O}_2)(\text{г}))$$

- *Якщо температура реакції відрізняється від стандартної (298 К):*

$$(\Delta S_{xp})_T = \sum n \Delta S^{\theta}_{xp} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT,$$

де  $T_1 = 298 \text{ К}$ ,  $\Delta C_p$  – зміна ізобарної теплоємності в хімічній реакції



# Розрахунок абсолютного значення ентропії

Для розрахунку абсолютного значення ентропії необхідно знати теплоємності при найнижчих температурах та теплоти фазових переходів. Рівняння для визначення абсолютного значення ентропії кристалічної речовини при температурі  $T$  має вигляд :

$$S_{кр} = \int (C_{кр}/T) dT ,$$

де  $C_{кр}$  - мольна теплоємність кристалічної речовини в інтервалі температур  $0 \dots T$ .

Якщо в твердому стані речовина має більше однієї модифікації, то необхідно додати відповідні додаткові елементи до рівняння.

Розрахунок абсолютного значення ентропії рідини  $S_p$  при  $T$ :

$$S_p = \int (C_{кр}/T) dT + \Delta Q_{пл}/T_{пл} + \int (C_{рр}/T) dT ,$$

де  $T_{пл}$  – температура плавлення речовини,  $\Delta Q_{пл}$  – мольна теплота плавлення речовини,  $C_{рр}$  – мольна теплоємність рідкої речовини в інтервалі температур від  $T_{пл}$  до  $T$  (перший інтеграл необхідно розраховувати в інтервалі від  $0$  до  $T_{пл}$ ).

# Третій закон термодинаміки

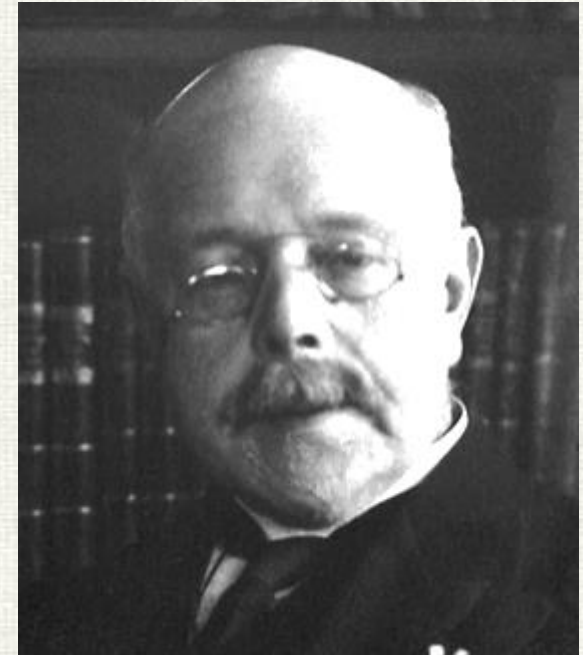
# Підгрунття

у 1906 р. В.Нернст висловив гіпотезу, що для конденсованих систем поблизу абсолютного нуля значення енергії Гіббса і теплоти реакції однакові – **Теплова теорема Нернста** - отже, однакові і перші похідні

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial Q_p}{\partial T} \right)_p = \lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p$$

Експериментально встановлено, що при дуже низьких температурах властивості конденсованих систем не залежать від температури, тому і загальна дотична  $Q_p(T)$  повинна проходити паралельно осі температур

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial Q_p}{\partial T} \right)_p = \lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = 0$$



Вальтер Герман Нернст  
1864 - 1941



# Теплова теорема Нернста: висновки

З теплової теореми Нернста можна отримати низку найважливіших висновків. Відомо, що алгебраїчна сума зміни теплоємностей конденсованих систем при абсолютному нулі дорівнює нулю:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta C = 0$$

це положення Нернст поширив і на самі теплоємності

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