

# Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»



Навчально-науковий інститут  
Хімічних технологій та інженерії



## Фізична хімія

### Лекція 4

Харків 2024



# 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.

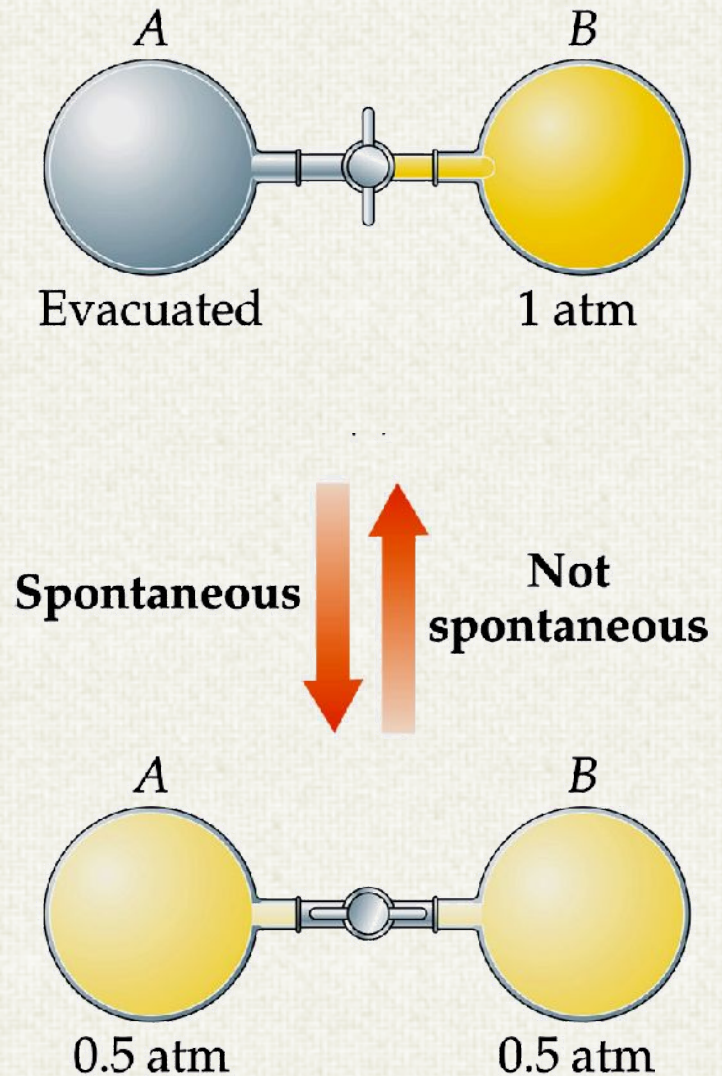
Самодовільні процеси наближують систему до рівноваги, тоді як несамодовільні – навпаки, віддаляють від цього стану.

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 вирівнюється.
- Зворотній процес не є самодовільним.





# Самодовільний процес



Spontaneous



Non-spontaneous

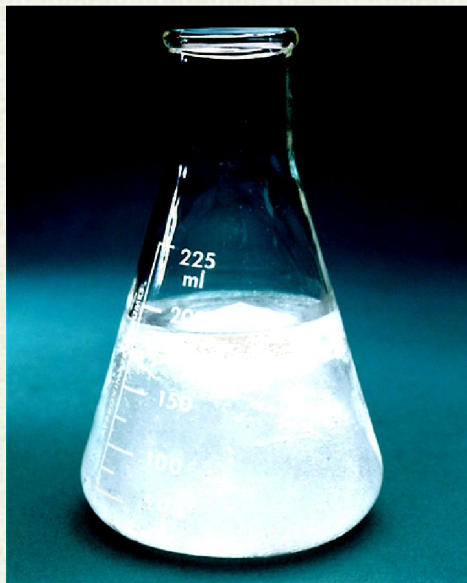


**Хімічна** взаємодія металевого зразка з агресивним компонентами середовища є результатом перебігу самодовільних реакцій (**корозія**), зворотній процес самодовільно не відбувається



# Самодовільний процес

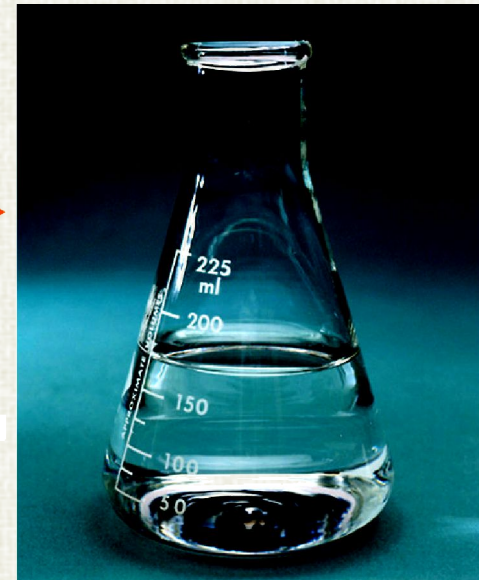
- Процес, що є самодовільним за одних температур, може не бути несамодовільним при інших.
- Вище за  $0^{\circ}\text{C}$  лід самодовільно розплавиться.
- Нижче  $0^{\circ}\text{C}$  самодовільним є зворотний процес.



Spontaneous for  $T > 0^{\circ}\text{C}$



Spontaneous for  $T < 0^{\circ}\text{C}$





# 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

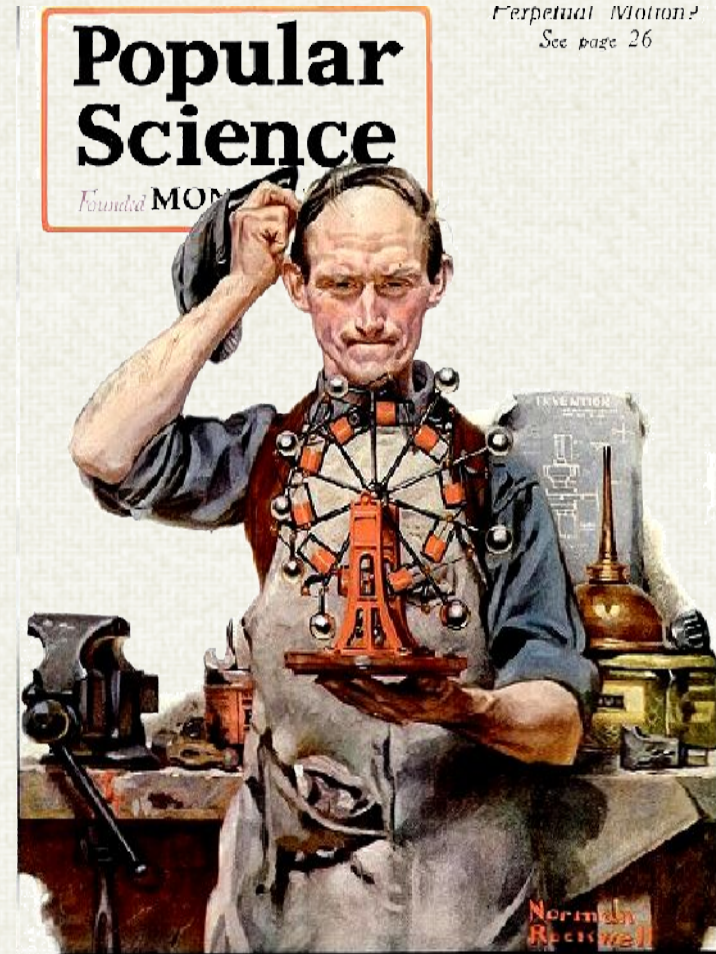


У. Томсон (лорд Кельвін)  
1824 - 1907



# 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?



# Історія і сьогодення





# Ентропія

- **Всі самодовільні процеси перебігають із зростанням розупорядковування систем, кількісною мірою якої є *ентропія*.**
- Для визначення можливості і напрямку самодовільних процесів існують **два методи**, перший – ***метод факторів інтенсивності***. Інтенсивними факторами можуть бути тиск, температура тощо. За цим методом самодовільні процеси можуть проходити в напрямку вирівнювання певного фактора інтенсивності. Рівновазі відповідає однакове значення цього фактора у всіх частинах системи. Однак метод факторів інтенсивності є обмеженим, не придатним для визначення напрямку процесів в однорідних системах, де фактори інтенсивності однакові, наприклад, в хімічних реакціях.



# Ентропія

- Більш загальним є **метод термодинамічних функцій**, який полягає в тому, що для конкретних умов існування термодинамічної системи підбирається термодинамічна функція стану системи, яка при протіканні самодовільного процесу збільшується (або зменшується) і в стані рівноваги досягає екстремального значення. **Рудольф Клаузіус** в 1865 р. запровадив нову термодинамічну функцію – **ентропію (S)** і показав, що для **ізольованих** систем вона і є саме такою функцією (термін «*ентропія*» утворений від грецького слова *τροπή* - «зміна» - зміна, перетворення). В 1909 р. професор **П. Ауербах** назвав царицею всіх функцій **внутрішню енергію**, а *S* – лише **тінню** цієї цариці. **Ентропія** – міра неупорядкованості системи.

**Ентропія системи** – це екстенсивна функція стану системи, диференціал якої ( $dS$ ) для елементарного рівноважного (оборотного) процесу дорівнює відношенню нескінченно малої кількості теплоти ( $\delta Q$ ), поглинутої системою, до абсолютної температури системи

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$



# Аналітичне формулювання II закону термодинаміки

- Систему можна перевести із стану I у стан II двома шляхами - рівноважним (1) та нерівноважним (2):

$$I \rightarrow II$$

$$\text{Для обох шляхів: } \delta Q_{\text{об}} = dU_{\text{об}} + \delta A_{\text{об}}$$

$$\delta Q_{\text{необ}} = dU_{\text{необ}} + \delta A_{\text{необ}};$$

$$\delta Q_{\text{об}} - \delta Q_{\text{необ}} = (dU_{\text{об}} - dU_{\text{необ}}) + (\delta A_{\text{об}} - \delta A_{\text{необ}})$$
$$= 0 \qquad \qquad \qquad > 0$$

Оскільки робота оборотного процесу є максимальною, то :

$$\delta Q_{\text{об}} > \delta Q_{\text{необ}},$$

$$TdS > \delta Q_{\text{необ}},$$

$$\rightarrow dS > \delta Q/T .$$



# II закон термодинаміки: ізольована система

В *ізольованій системі*, де відсутній обмін теплотою з навколишнім середовищем  $\delta Q = 0$ , запишемо :

$$(1\text{- оборотний}) \quad dS=0, \Delta S=0$$

$$(2\text{- необоротний}) \quad dS>0, \Delta S>0$$

В ізольованій системі при протіканні рівноважного оборотного процесу ентропія системи не змінюється, а при протіканні необоротного самодовільного процесу ентропія зростає ( $\Delta S > 0$ ). Таким чином для ізольованої системи ентропія є критерієм спрямованості процесу – якщо ентропія зростає, то процес перебігає самодовільно, а якщо зменшується – то в даних умовах процес перебігати не може.

Ентропія – функція стану системи і  $dS$  є повним диференціалом ентропії, тому можна сформулювати **правило визначення напрямку процесів**:

- якщо  $\Delta S > 0$  (ентропія зростає), то процес протікає самодовільно;
- якщо  $\Delta S < 0$  (ентропія зменшується), то прямий процес самодовільно не проходить, самодовільно протікає зворотний процес.
- якщо  $\Delta S = 0$ , то система знаходиться у стані рівноваги



# Статистичний сенс II закону термодинаміки

- У 1877 р. **Людвіг Больцман** надав зв'язок між ентропією системи та кількістю можливих «мікростанів» (мікроскопічних станів), якими може реалізуватись макроскопічний стан із напередзаданими властивостями.
- Макроскопічний стан системи є сукупністю мікростанів, в яких беруть участь молекули з різними ознаками. Імовірність кожного макростану пропорційна числу мікростанів, через які він здійснюється. Це число носить назву **термодинамічна імовірність ( $W$ )**.



**Людвіг Больцман**  
(1844-1906)



# Статистичний сенс II закону термодинаміки : принцип Больцмана

- Якщо будь-який процес перебігає з імовірністю  $W_1$ , а інший –  $W_2$ , то згідно законам статистики

$$W=W_1 \cdot W_2, \quad \ln W = \ln W_1 + \ln W_2$$

Больцман надав визначення **ентропії**, як **термодинамічної імовірності**

$$S=k \cdot \ln W$$

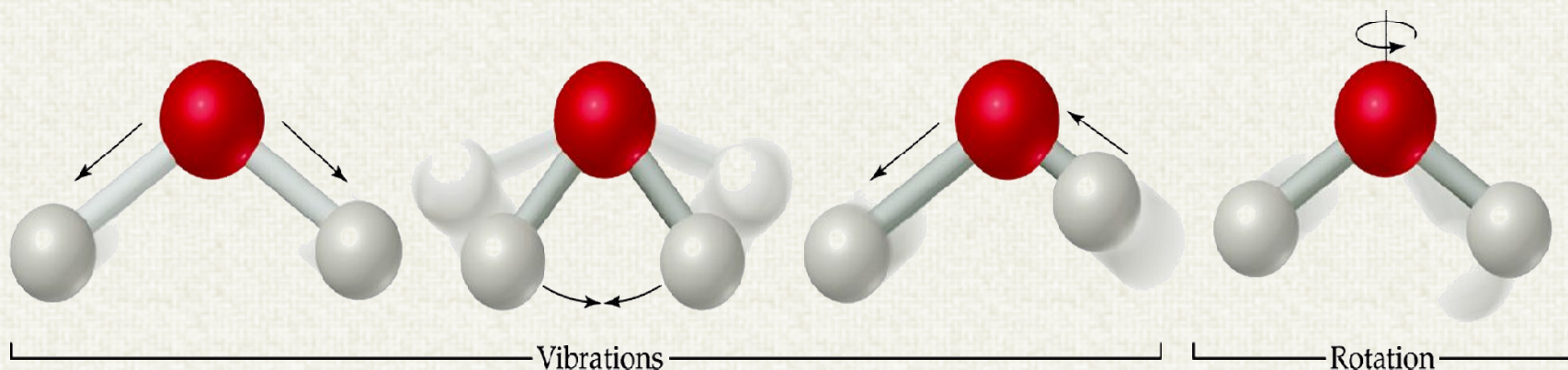
де  $k$  – стала Больцмана ( $1,38 \cdot 10^{-23}$  К/Дж), ( $k = R/N_A$ )

**Таким чином, статистичний метод показує, що ентропія є мірою ймовірності стану системи і висновки про зростання ентропії застосовні лише для систем, що складаються з великої кількості частинок.**



# Ентропія молекулярних систем

- Будь-який термодинамічний стан має специфічну кількість мікростанів,  $W$ , пов'язаних з ним.
- Зокрема, молекули виявляють декілька типів руху:
  - Трансляційний: переміщення всієї молекули з одного місця на друге.
  - Вібраційний: періодичний рух атомів у молекулі.
  - Ротаційний: обертання молекули навколо вісі або навколо  $\sigma$ -зв'язків.

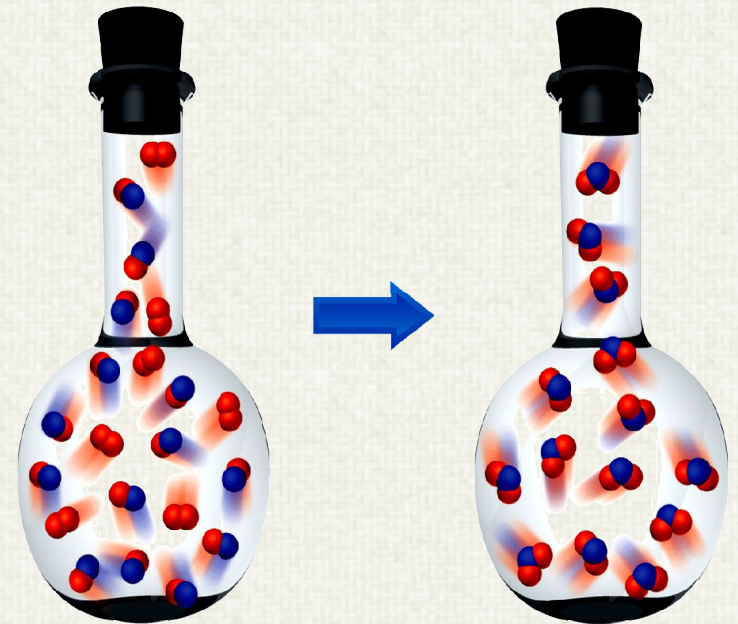




# Змінення ентропії

В загальному випадку ентропія **зростає**, якщо:

- Гази утворюються із рідин або твердих тіл.
- Рідини або розчини утворюються з твердих тіл.
- Зростає кількість молекул газу.
- Зростає кількість молів речовини.



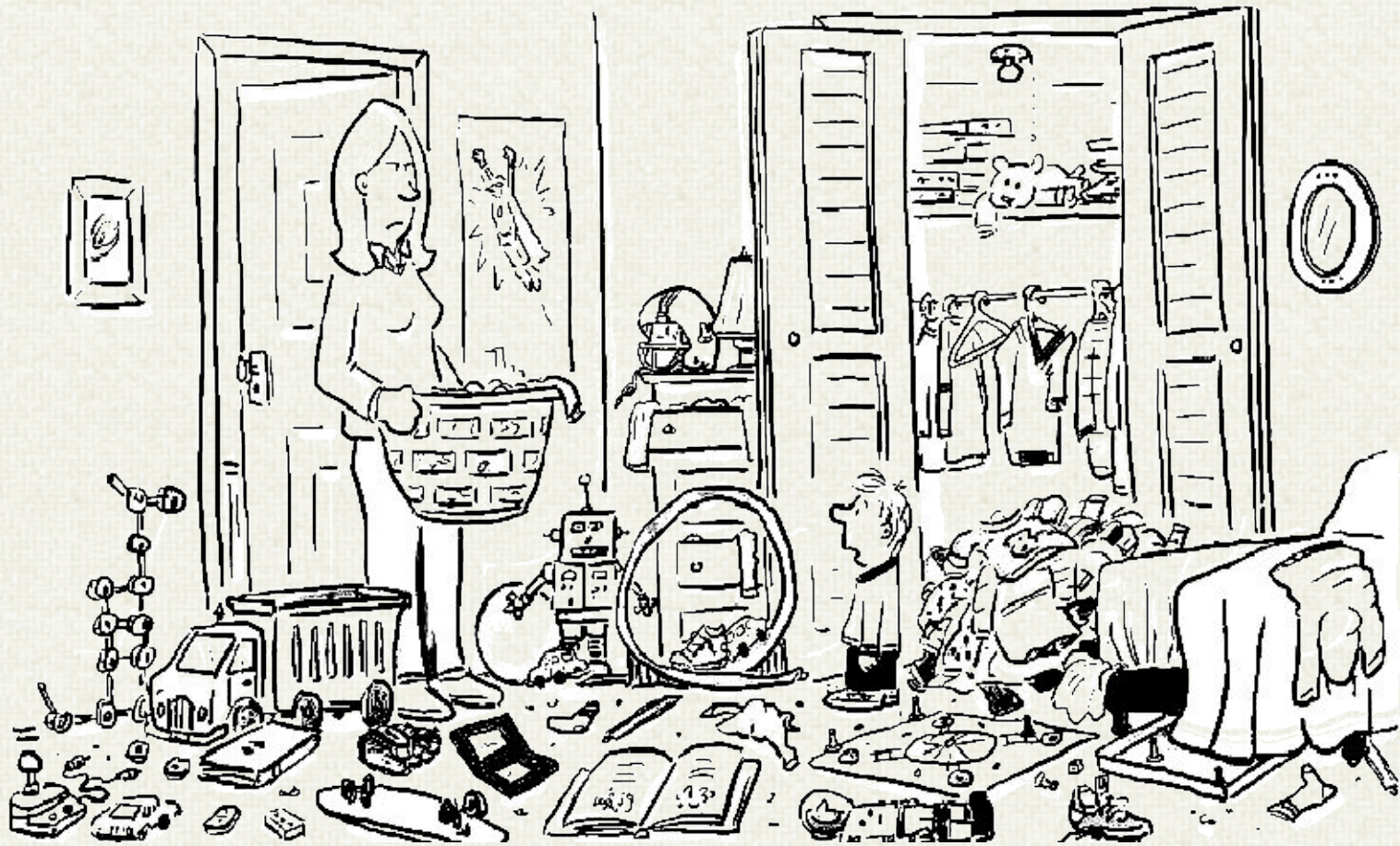


# Ентропія молекулярних систем

## Висновки:

- більше частинок → більше станів → вище ентропія
- вище  $T$  → вище енергетичний стан → вище ентропія
- нижче впорядкованість структури (газ vs тверде) → більше станів → вище ентропія





нижче впорядкованість структури → більше станів → вище ентропія