

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»



Навчально-науковий інститут
Хімічних технологій та інженерії



Фізична хімія

Лекція 5

Харків 2025

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 ΔG .*

Змінення ентропії у основних термодинамічних процесах

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

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

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 ($V = \text{const}$).

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

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 ($P = \text{const}$).

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

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 $C_V = C_p - R$,

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

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

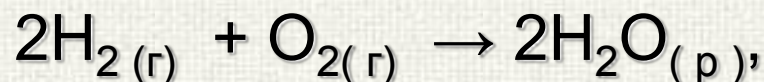
Зміна ентропії внаслідок перебігу хімічних реакцій.

Для хімічних реакцій:

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

де ΔS^{θ}_m - **стандартна молярна ентропія**

Наприклад:



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

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

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

де $T_1 = 298 \text{ K}$, ΔC_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

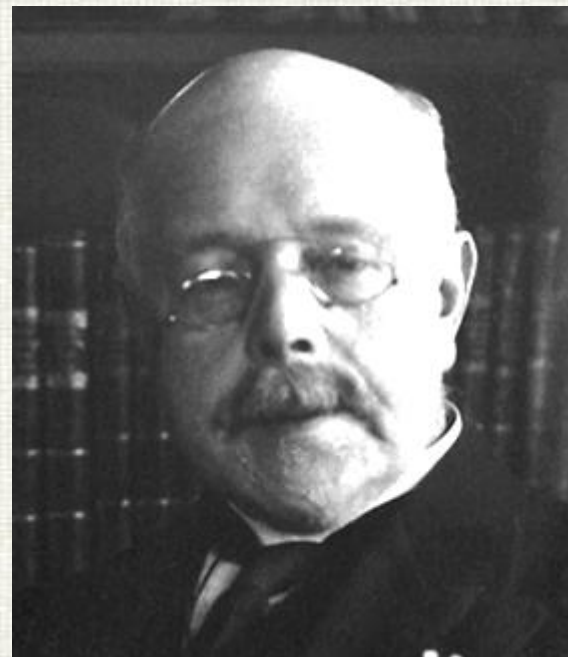
Підгрунтя

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

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

Третій закон термодинаміки

Висновки із положень теплової теореми обертають її в закон, що носить назву **третій закон термодинаміки**. За Нернстом цей закон формулюється так:

Будь-які ізотермічні процеси при абсолютному нулі температури перебігають без змінення ентропії системи

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

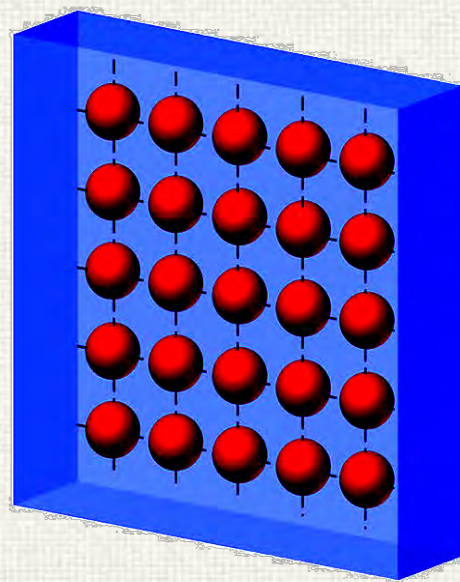
Із теплової теореми Нернста випливає, що в області абсолютного нуля не відбувається теплообмін системи з навколишнім середовищем і ряд функцій системи, наприклад, U , H , F , G , C_p , C_v та інші, не залежать від температури. Отже, ще не досягнувши $T=0$, система набуває такого стану, що досягнення абсолютного нуля стає неможливим.

Відповідно до цього одне з формулювань **третього закону термодинаміки** може бути таким: ***неможливо охолодити систему до температури абсолютного нуля шляхом відведення тепла і тому абсолютний нуль недосяжний.***

Постулат Планка

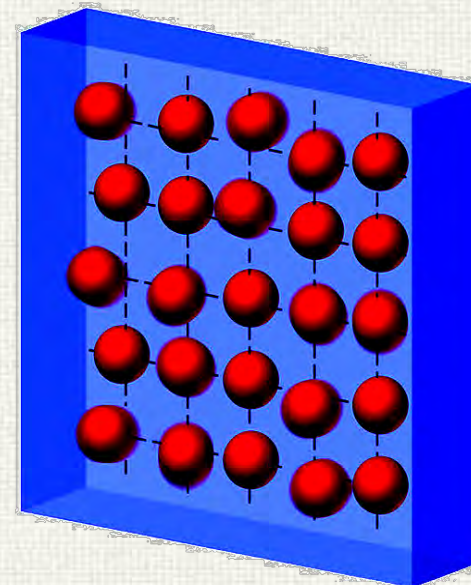
М.Планк в 1911 році сформулював постулат:

при $T \rightarrow 0$ ентропія всіх рівноважних систем прямує до нуля, а ентропія досконалого кристалу при 0 K дорівнює нулю.



0 K
 $S = 0$

Increasing temperature



$> 0\text{ K}$
 $S > 0$