Физикалық химия

Дәріс № 4

Тақырып: Термодинамиканың екінші және үшінші заңдары. Нернст теоремасы.

МАҚСАТЫ: Термодинамиканың іргелі заңдары энергияның табиғатын және оның өзгеру процестерін түсіну.

ЖОСПАР:

1. Термодинамиканың екінші заңы
2. Әртүрлі процестердегі энтропия өзгерісі
3. Термодинамикалық потенциалдар
4. Термодинамиканың үшінші заңы
5. Нернст теоремасы

ӘДЕБИЕТТЕР:

Негізгі әдебиеттер

1. Akhmetova S.O., Abilkasova S. O. Physical and colloid chemistry [Текст/Электронный ресурс]. - Almaty : ATU, 2019. - 138 p. - ISBN 978-601-263-500-3

2. Құлажанов Қ.С., Таусарова Б.Р., Сүлейменова М.Ш., Абилкасова С.О. Физикалық химия: оқу құралы. - Алматы: АТУ, 2014. - 264 с. ISBN 978-601-263-285-9

3. Кулажанов К.С., Таусарова Б.Р., Сулейменова М.Ш. Физическая химия [текст] : учебное пособие. - Алматы : АТУ, 2016. - 353 с. - ISBN 978-601-263-341-2

4. Зарубин, Д.П. Физическая химия [Текст] : учебное пособие. - М : ИНФРА-М, 2019. - 474 с. - ISBN 978-5-16-010067-8.

5. Щукин, Е.Д. Коллоидная химия [текст] . - 7-е изд.,испр. и доп. - М : Юрайт, 2016. - 444 с. - ISBN 978-5-9916-6948-1

6. Физикалық химия [Текст/Электронный ресурс] : оқулық / Х. Қ. Оспанов, Д. Х. Қамысбаев, Е. Х. Абланова, Г. Х. Шәбікова. - Өнд., толық., 3-бас. - Алматы : Полиграфкомбинат, 2014. - 544 б. - ISBN 978-601-7427-45-0

7. Кудряшева, Н.С. Физическая и коллоидная химия [Текст/Электронный ресурс]: учебник / Н. С. Кудряшева, Л.Г. Бондарева. - 2-е изд.,перераб. и доп. - М : Юрайт, 2016. - 379 с. - (Серия: Бакалавр.Прикладной курс). - ISBN 978-5-9916-7159-0

8. Құлажанов Қ.С., Таусарова Б.Р.,Әбілқасова С.О. Коллоидтық химия [текст]: Оқу құралы. - Алматы : АТУ, 2017. - 285 б. - ISBN 978-601-263-383-2

Қосымша әдебиеттер:

1. Эткинс П.,де Паула Дж. Физикалық химия [Текст/Электронный ресурс] : Оқулық. 3-бөлім. Жылдамдықтар өзгеруінің механизмдері / Эткинс П.,де Паула Дж. ; Ауд. Е.Х. Абланова. - Алматы : Дәуір, 2014. - 512. - ISBN 978-601-217-498-4

2. Белик, В.В. Физическая и коллоидная химия [текст] : учебник. - 9-е изд., стер. - М : Академия, 2015. - 288 с. ISBN 978-5-4468-2311-6

3. Murzagaliyeva, M.G. Physical chemistry for mathematicians in tasks and questions [Текст] : educational manual / M. G. Murzagaliyeva, A. K. Zhusupova, A. S. Tusupbekova. - Almaty : Qazaq university, 2015. - 100 p. - ISBN 978-601-04-1570-6

4. Ospanova, Zh.B. Physical chemistry of foams and aerosols [Текст] : educational manual Ospanova Zh.B., K. B. Musabekov. - Almaty : Qazaq university, 2016. - 72 p. - SBN 978-601-04-2100-4.

Термодинамиканың 1-заңы энергия бір формадан екінші формаға ауысқанда жүйенің толық энергиясы өзгермейді деп пайымдайды, бірақ бұл процестің мүмкіндігіне қатысты ешқандай шектеулерді көресте алмайды.

Сондықтан, термодинамиканың 1-заңы процестің энергетикалық тиімділігін есептейді, бірақ процесс өздігінен жүретіндігі, процесті өтуінің бағыты мен тереңдігі туралы сұрақтарға жауап бере алмайды.

Энергияның сақталу заңы – бірінші заң, ал екінші заң энергияның сапасына шектеу қояды. Бұл заң табиғаттағы процестердің бағытын анықтайды және энергияның толық пайдалануға қатысты шектеулерді көрсетеді.

Энтропия ұғымы енгізіледі: жабық жүйеде энтропия үнемі артады немесе тұрақты болады. Бұл

принцип барлық табиғи процестердің негізінде жатыр және олардың қайтымсыздығын түсіндіреді. Мысал: жылу қозғалтқыштарының тиімділігі шектеулі, толық энергияны жұмысқа айналдыру мүмкін емес.
Бұл инженерлік жүйелерді жобалауда маңызды шектеу болып табылады.
Термодинамиканың екінші заңы химиялық процестердің жүру мүмкіндігін және бағытын сипаттайды. Қайтымды процесс - тура және кері бағытта жүретін процесс. Қайтымсыз процесс бір ғана бағытта жүретін процесс.
Екінші заң: табиғатта бәрі ретсіздікке қарай жүреді.
Тұжырымдар:
Жылу өздігінен тек ыстық денеден суық денеге өтеді, ал кері бағытта өздігінен жүрмейді.
Табиғаттағы кез келген процесс ретсіздікті (энтропияны) арттыру бағытымен жүреді.
Мысалы:
Ыстық шай уақыт өте келе суып қалады — өзі қайтадан ысып кетпейді.
Мұз бөлме температурасында ериді, ал су өздігінен мұзға айналмайды.
Энергияның бір бөлігі әрдайым пайдалы жұмысқа айналмай, жылу түрінде "жоғалады".
Энтропия — жүйедегі ретсіздік (тәртіпсіздік) өлшемі.
Неғұрлым жүйе **ретсіз** болса, энтропия **соғұрлым үлкен**.
Энтропия — тәртіпсіздікке ұмтылу.
Мысалы
Таза бөлме → энтропиясы аз
Шашылған бөлме → энтропиясы көп
Ыстық шайдың суып кетуі → бөлшектер ретсіз қозғалады, энтропия өседі.
Энтропияның өсуі: табиғаттағы қайтымсыз процестер. Энтропия – жүйенің ретсіздігінің өлшемі. Ол жүйедегі молекулалардың хаотикалық орналасуын сипаттайды. Энтропия өзгерісі ΔS процестің өту жолына тәуелсіз, тек алғашқы және соңғы күйіне байланысты.
Термодинамиканың екінші заңы химиялық процестердің жүру мүмкіндігін және бағытын сипаттайды. Термодинамиканың екінші заңы процестердің қайтымды және қайтымсыз болуымен байланысты. Қайтымды процесс деп тура және кері бағытта, ал қайтымсыз деп бір ғана бағытта жүретін процестерді айтамыз.
Екінші заңның негізгі күй функциясы – **энтропия (S).** Энтропия – жүйенің біртекті күй функциясы. Энтропия өзгерісі процестің өту жолына тәуелсіз, тек алғашқы және соңғы күйіне байланысты.
Қайтымды және қайтымсыз процестер үшін **термодинамиканың екінші заңы** былай жазылады:

$$dS \geq \frac{dQ}{T} \qquad (2.23)$$

Мұндағы теңдік белгісі қайтымды, ал теңсіздік белгісі қайтымсыз процестерді көрсетеді.
Оқшауланған жүйеде $\delta Q=0$, сонда

$$dS \geq 0,\ \Delta S \geq 0 \qquad (2.24)$$

Бірінші және екінші заңдардың теңдеулерін біріктіріп жазсақ:

$$TdS \geq dU+pdV \qquad TdS \geq dU+\delta A \qquad (2.25)$$

Бұл **термодинамиканың бірінші және екінші заңының** жалпы теңдеуі.
Жүйенің энтропиясы дене мен жүйе күйінің термодинамикалық ықтималдық функциясы.
Л.Больцман ұсынған:
$S=k\ln W$
W-термодинамикалық ықтималдық
k-Больцман тұрақтысы
Жүйе энтропиясы оның ықтималдық күйінің логарифміне пропорционал.

Әртүрлі процестердегі энтропия өзгерісі

1) Фазалық өзгерістер энтропиясы. Фазалық өзгерістерге балқу, кристалдану, булану, конденсация процестері жатады. Температура мен қысым тұрақты жағдайда фазалық өзгерістер энтропиясын келесі формуламен есептейді:

$\Delta S=\Delta H_{фаз.өз}/T_{фаз.өз}$ (2.26)

$\Delta H_{фаз.өз}$ – фазалық өзгерістің жылуы, T – фазалық өзгерістің температурасы.

Жалпы түрде: $\Delta S=\Delta U/T$ (V=const); $\Delta S=\Delta H/T$ (p=const)

2) Көлем тұрақты жүйеде T_1-ден T_2 температураға дейін қыздырғанда (суытқанда) энтропия өзгерісін есептеу үшін, термодинамиканың бірінші заңының V=const жағдайда жылу жүйенің күй функциясына айналып, процестің жолына тәуелсіз болатынын ескереміз:

$\delta Q_v = dT = C_v dT$

Заттың n-моль мөлшері үшін теңдеу:

$\Delta S = n\int_{T_1}^{T_2} C_V \frac{dT}{T} \Delta S = n\, C_V \ln\frac{T_2}{T_1}$ (2.27)

3) Ал жүйені p-const жағдайда қыздырғанда немесе суытқанда энтропия өзгерісі:

$\delta Q_p = dH = C_p dT$ (2.28)

4) Идеал газдардың әртүрлі процестердегі энтропиясы:

$\Delta S = n\int_{T_1}^{T_2} C_V \frac{dT}{T} + nR\ln\frac{V_2}{V_1}$ (2.29)

$\Delta S = nC_v \ln\frac{T_2}{T_1} + nR\ln\frac{V_2}{V_1}$

$C_p - C_v = R$екенін ескерсек:

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

Изотермиялық процесс $T_1 = T_2 = const$ үшін:

$\Delta S = nR\ln\frac{V_2}{V_1} = nR\ln\frac{P_1}{P_2}$ (2.30)

5) Химиялық реакциялардың энтропия өзгерісі

Химиялық реакциялардың энтропия өзгерісін келесідей теңдеумен есептейді:

$\Delta S^0_{298} = \sum(\nu_i S^0)_{өнім} - \sum(\nu_j S^0)_{баст.зат}$ (2.31)

$\sum(\nu_i S^0)_{өнім}$, $\sum(\nu_j S^0)_{баст.зат}$-стехиометриялық коэффициенттері ескерілген бастапқы заттар мен өнімнің абсолюттік энтропиялдар қосындысы.

Энтропия – оқшауланған жүйелер үшін процестің жүру мүмкіндігін, бағытын көрсететін негізгі белгі.

U-const; V=const жағдайдағы жүйелер үшін, ппроцесс өздігінен жүйе энтропиясы артқан жаққа қарай жүреді:

$(dS)_{u,v} > 0 \quad (\Delta S)_{u,v} > 0$ (2.32)

Оқшауланған жүйелерде тепе теңдік келесідей қатынаспен сипатталады:

$S_{u,v} = S_{max} (\Delta S)_{u,v} = 0$ (2.33)