

The background features a dark blue gradient with faint, light blue technical diagrams. On the left side, there is a large circular scale with numerical markings from 140 to 260 in increments of 10. Several circular diagrams with arrows indicate clockwise or counter-clockwise rotation. The overall aesthetic is scientific and technical.

# ФИЗИКА ДЛЯ ХИМИКОВ

ДЕНЬ ВТОРОЙ. ВСЕ ЕЩЕ ТЕРМОДИНАМИКА

# ПРО ЭКСПЕРИМЕНТЫ

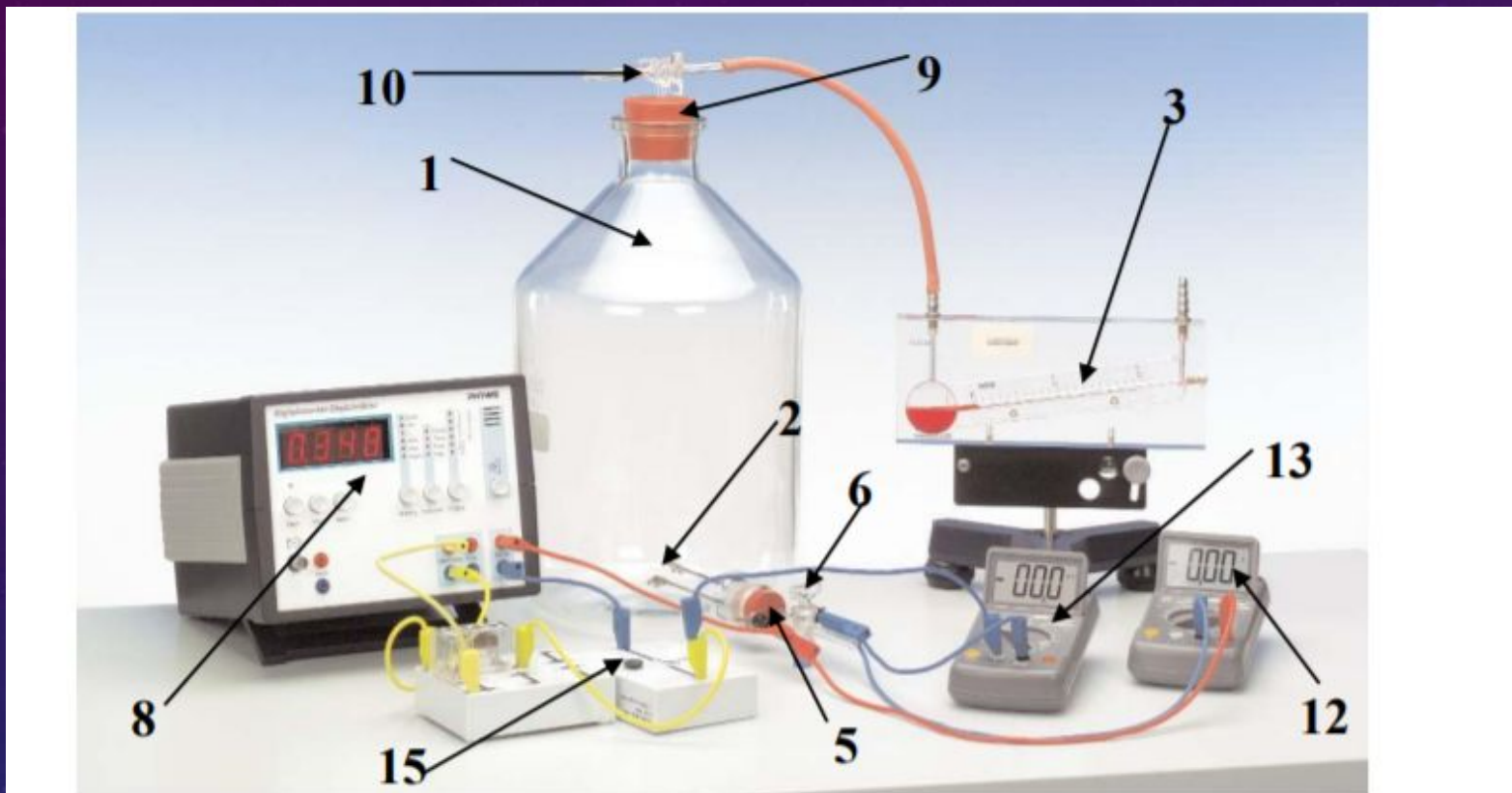


Рисунок 1. Установка для измерения  $C_V$ ;

$$V = \text{const}$$

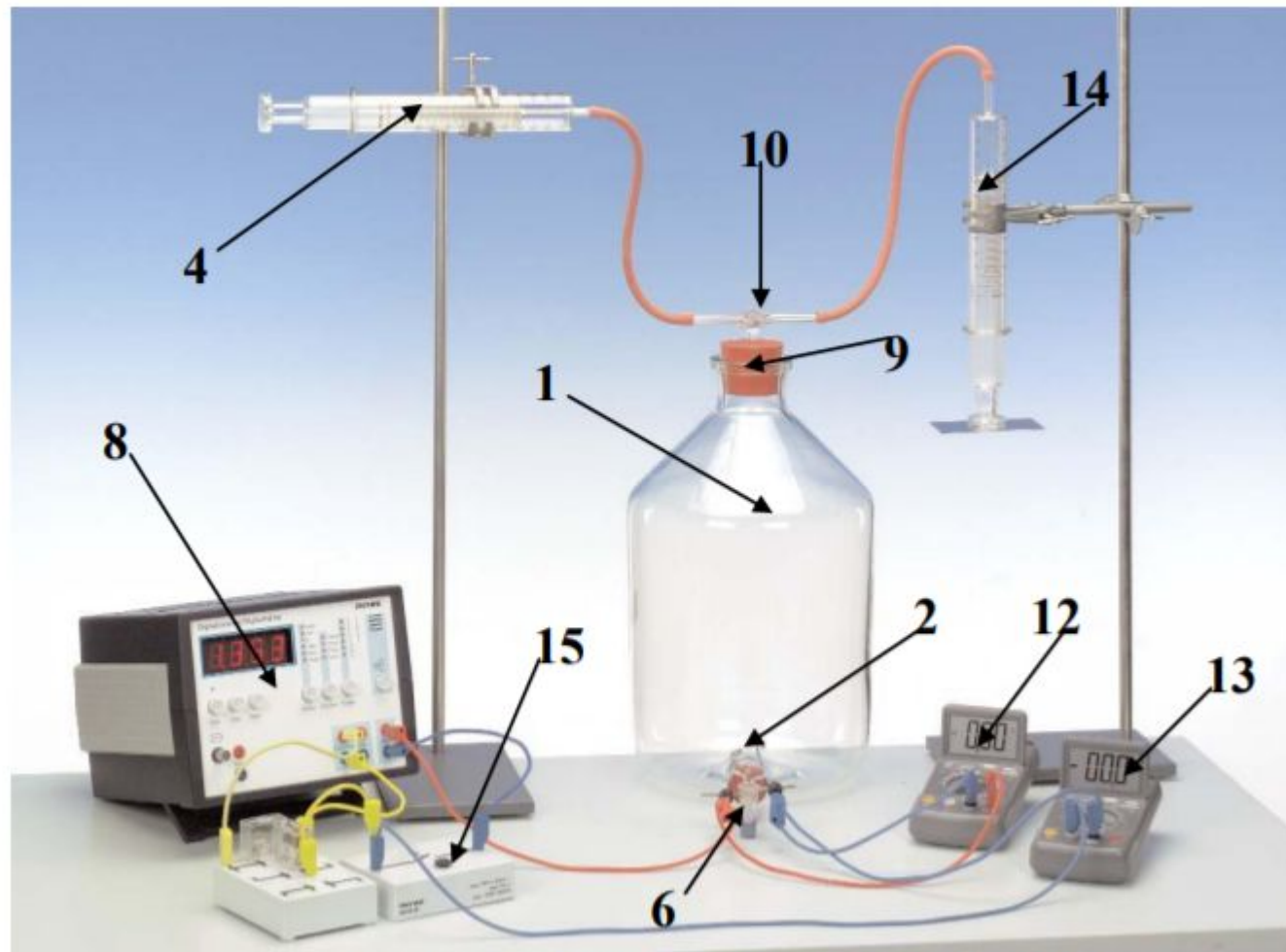
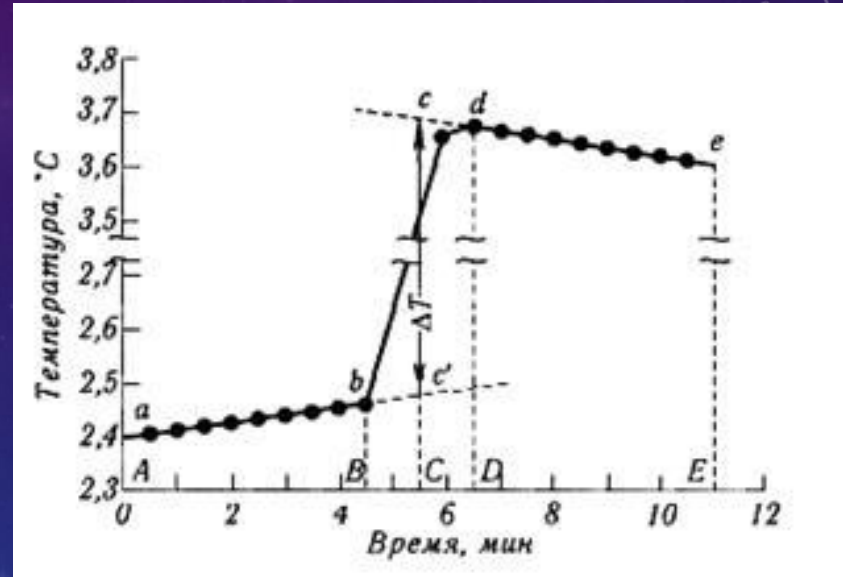


Рисунок 2. Установка для определения  $C_p$ .

$$P = \text{const}$$

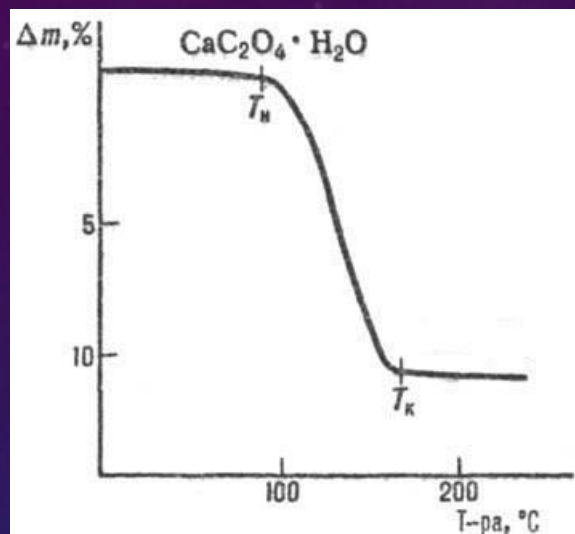


# КАЛОРИМЕТРИЯ – ИЗМЕРЕНИЕ ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ



$$Q = C_p m \Delta t$$

# ТЕРМОГРАВИМЕТРИЯ – ИЗМЕРЕНИЕ МАССЫ ПРИ НАГРЕВАНИИ



$$M(\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 146,1 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{CaO}) = 56 \text{ г/моль}$$

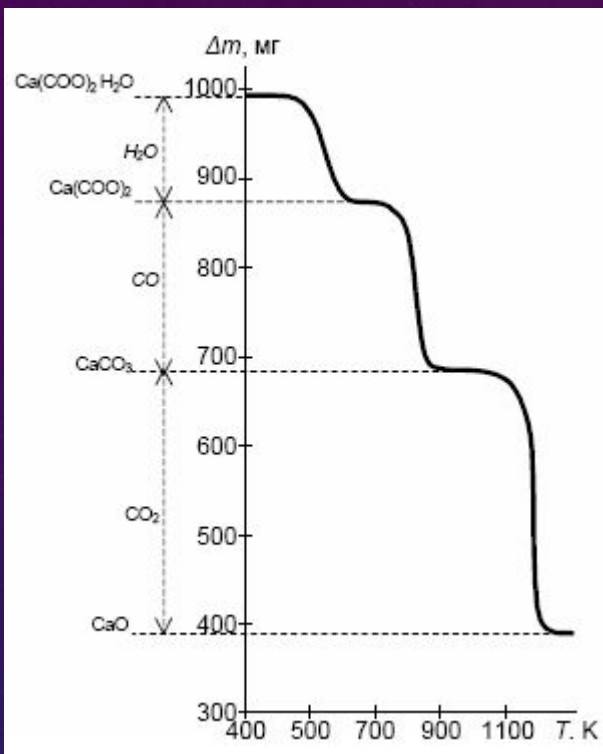
$$n(\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = n(\text{CaO})$$

$$m(\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 146,1 \text{ г}$$

$$m(\text{CaO}) = 56 \text{ г}$$

$$\Delta m = \frac{m(\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) - m(\text{CaO})}{m(\text{CaO})} * 100\% = \frac{146,1 - 56}{146,1} * 100\% = 61,67 \%$$

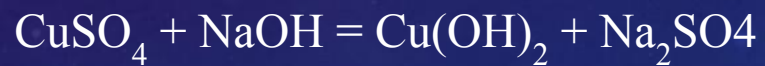




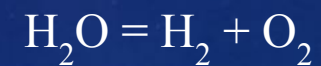
Задание: проверьте соответствие теории с экспериментом



# САМОПРОИЗВОЛЬНОСТЬ

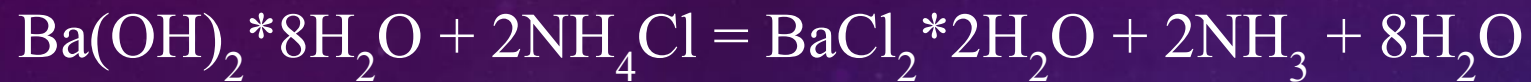


$$\Delta_r H^0 = -50,7 \text{ кДж/моль}$$



$$\Delta_r H^0 = 285,83 \text{ кДж/моль}$$

# КОНТРПРИМЕРЫ



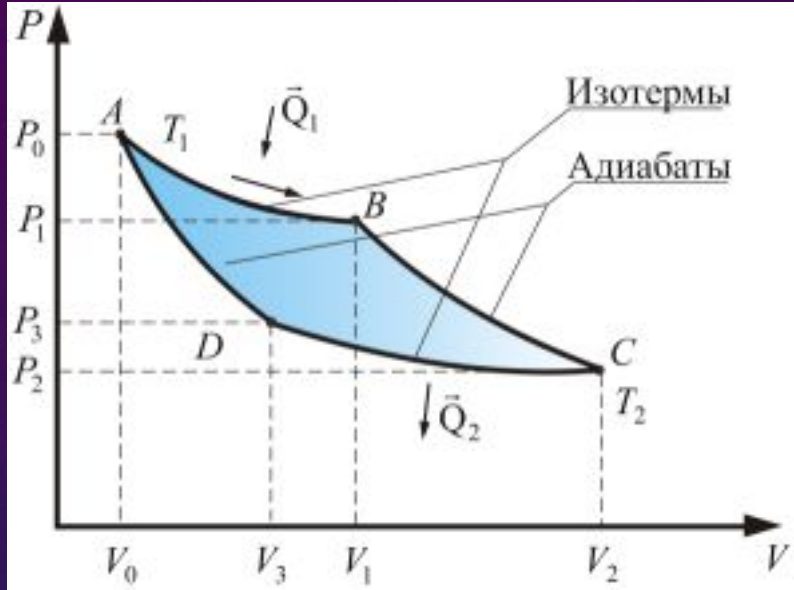
$$\Delta_r H^0 = +63 \text{ кДж/моль}$$



Растворение кристаллогидратов тоже самопроизвольное и эндотермическое



# ЭНТРОПИЯ



$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} < 1$$

# ЭНТРОПИЯ

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T}$$

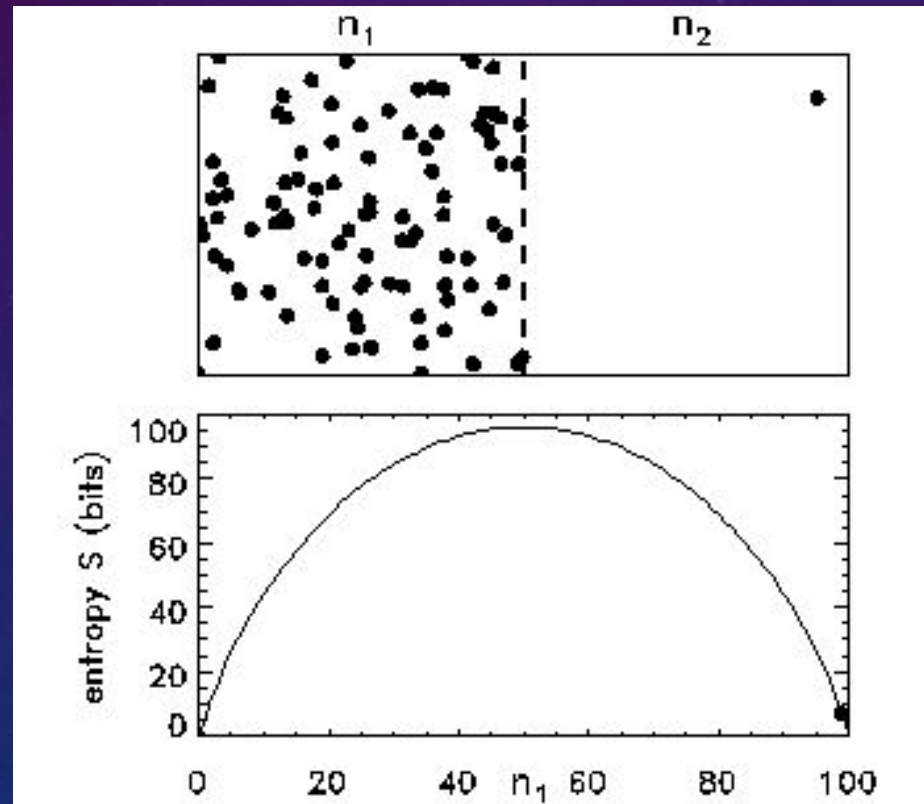
Система изолирована ( $Q = 0$ ):

$$\Delta S \geq 0$$

То самое второе начало!

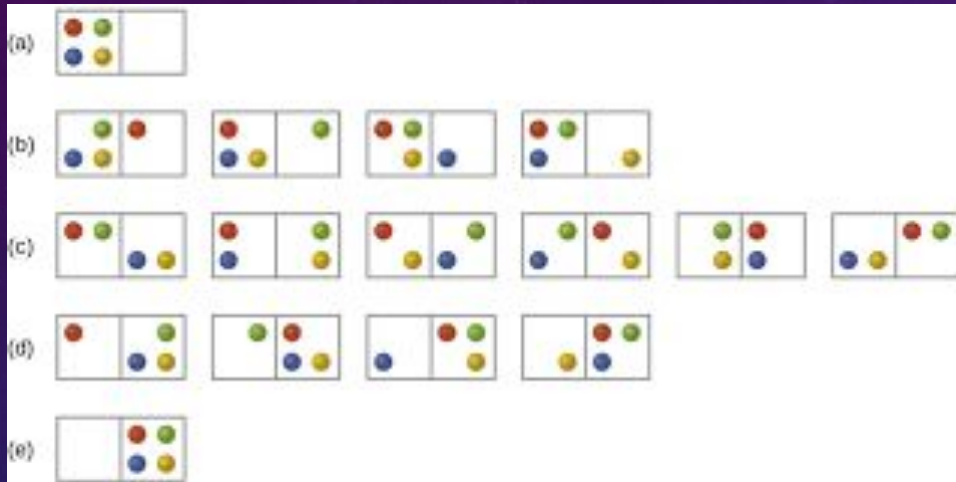
В изолированной системе идут только те процессы, которые сопровождаются увеличением энтропии

# РАВНОВЕСИЕ – СОСТОЯНИЕ С МАКСИМАЛЬНОЙ ЭНТРОПИЕЙ





# ЭНТРОПИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ВЕРОЯТНОСТЬ



Микросостояни  
я

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

$W$  – термодинамическая  
вероятность (число  
возможных микросостояний)

# ЗАЧЕМ ЭТО ХИМИКАМ?

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T}$$

$$Q = \Delta H \text{ (P = const)}$$

$$G = H - TS \Rightarrow \Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

(T = const)

$$T \Delta S = \Delta H - \Delta G$$

$$\Delta H - \Delta G \geq \Delta H$$

$$\Delta G \leq 0$$



Важная и полезная штука!

# ЭНЕРГИЯ ГИББСА

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

Выделенная или  
поглощенная теплота

Рассеянная теплота

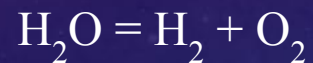
$\Delta G$  – свободная энергия!

Оговорка: Энергия  
Гельмгольца



# САМОПРОИЗВОЛЬНОСТЬ

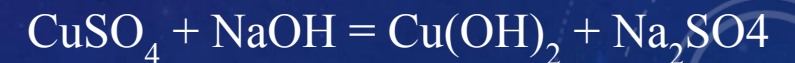
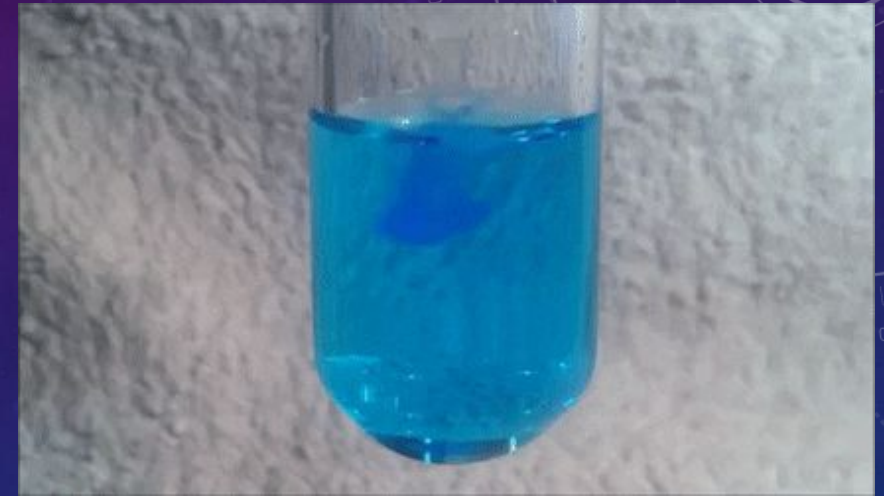
Самопроизвольно идут те реакции, которые сопровождаются уменьшением внутренней энергии.



$$\Delta_r H^0 = 285,83 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_r S^0 = 265,48 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$$

$$\Delta_r G^0 = 285,83 * 1000 - 265,48 * 300 = 205,656 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} > 0$$



$$\Delta_r H^0 = -50,7 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_r S^0 = 260,62 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$$

$$\Delta_r G^0 = -50,7 * 1000 - 300 * 260,62 = -128,9 \text{ кДж/моль} < 0$$

# КРИТЕРИЙ САМОПРОИЗВОЛЬНОСТИ

$\Delta_r G^0 < 0$  – Идет самопроизвольно

$\Delta_r G^0 > 0$  – Самопроизвольно не идет (запрещена тип)

$\Delta_r G^0 = 0$  – гипотетическое равновесие

Оговорка: P, T =  
const

# ТЕПЕРЬ О ТОМ, КАК СЧИТАТЬ

$$S|_{T=0} = 0$$

Третье начало термодинамики

**Стандарт не нужен, можно измерить абсолютное значение.**

**Энтропия образования и абсолютная энтропия не одно и то же!**



$$\Delta_f S^0(\text{H}_2\text{SO}_4) \neq S^0(\text{H}_2\text{SO}_4)$$



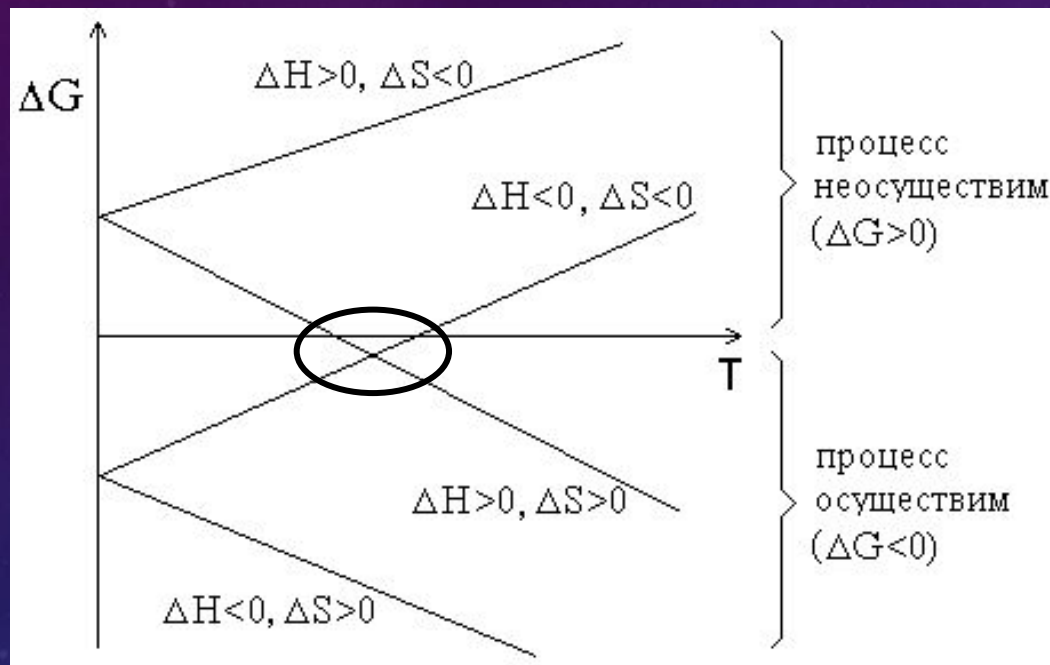
# НУ ВЫ НАВЕРНОЕ УЖЕ ПОНЯЛИ

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0$$

$$\Delta_r H^0 = \sum_i (\nu_i \Delta_f H_i^0)_{\text{прод.}} - \sum_j (\nu_j \Delta_f H_j^0)_{\text{исх.в-ва.}}$$

$$\Delta_r S^0 = \sum_i (\nu_i S_i^0)_{\text{прод.}} - \sum_j (\nu_j S_j^0)_{\text{исх.в-ва.}}$$

# ЧУТЬ ПОДРОБНЕЕ

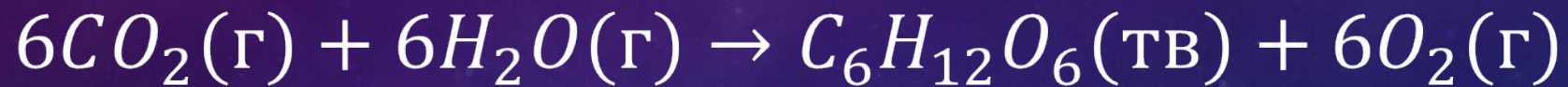


$$\Delta_r G^0 = 0$$

Если  $\Delta_r H^0 \neq f(T)$  и  $\Delta_r S^0 \neq f(T)$ ,  
То с учетом  $\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0$

$$T = \frac{\Delta_r H^0}{\Delta_r S^0}$$

ЗАДАНИЕ: КАКАЯ ИЗ ЭТИХ РЕАКЦИЙ ПРОТЕКАЕТ САМОПРОИЗВОЛЬНО ПРИ 300К? И ПРИ КАКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ НАЧИНАЕТ ПРОТЕКАТЬ ВТОРАЯ?

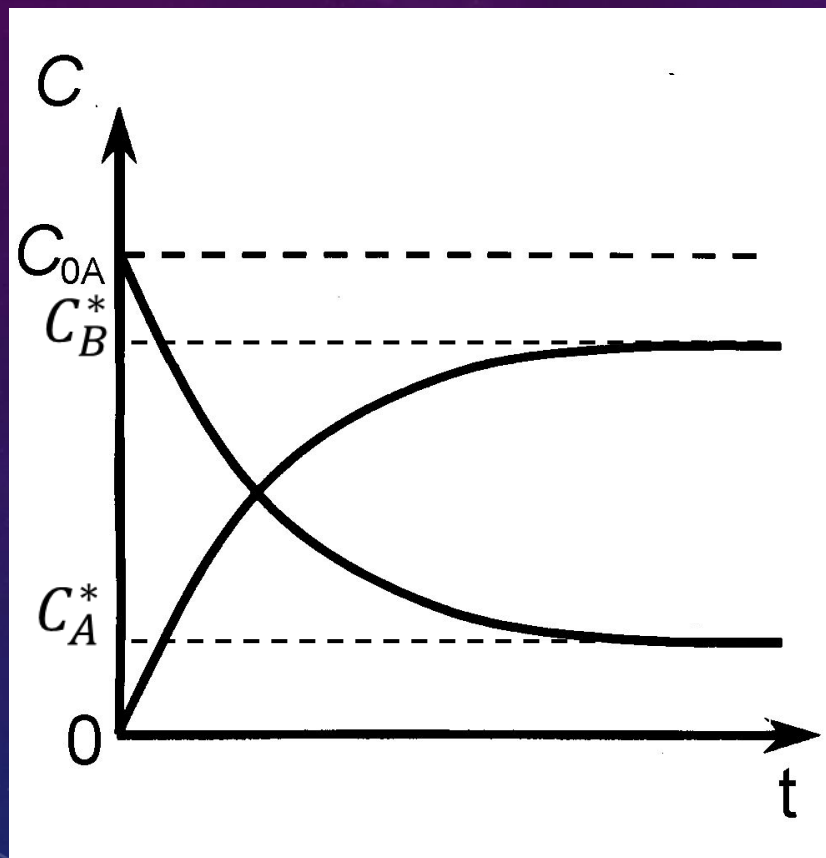


Вещество		
	-1206,8	91,7
	-635,1	38,1
	-393,51	213,67
	-241,82	188,72
	-1264	269
	0	205,04

И  
сделайте  
вывод из  
этого  
столбца



# ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ



$$A = B$$

$$K = \frac{C_B^*}{C_A^*}$$



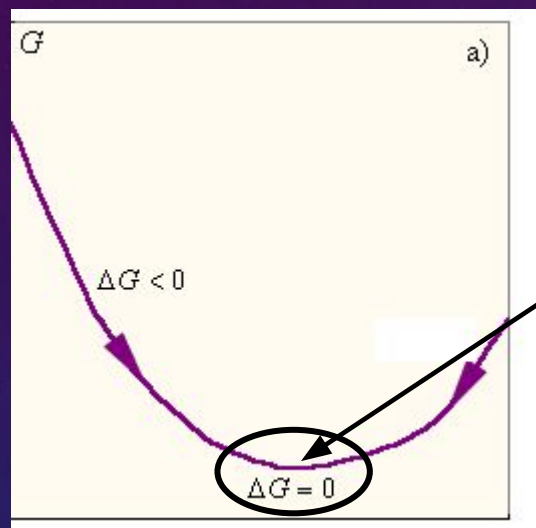
$$K = \frac{C_D^d C_E^e}{C_A^a C_B^b}$$

Для газов, в уравнение входят только газы:

$$K = \frac{p_D^d p_E^e}{p_A^a p_B^b}$$

# КАК ОПРЕДЕЛИТЬ КОНСТАНТУ РАВНОВЕСИЯ

Если  $p, T = const$ , то свободная энергия зависит только от концентраций реагентов



Ищем вот эту точку



$$K = e^{-\frac{\Delta_r G^0}{RT}}$$

$$K = e^{-\frac{\Delta_r G^0}{RT}}$$

$$\Delta_r G^0 > 0$$

$$K < 1$$

$$C_B^* < C_A^*$$

Не идет или идет  
в обратном направлє

$$\Delta_r G^0 = 0$$

$$K = 1$$

$$C_A^* = C_B^*$$

Гипотетическое равн

$$\Delta_r G^0 < 0$$

$$K > 1$$

$$C_A^* > C_B^*$$

Идет самопроизволь



# ПРИМЕРЫ ИСПОЛЬЗУЕМЫХ РАВНОВЕСИЙ:



$$K = K_w$$



pH



$$K = K_s$$

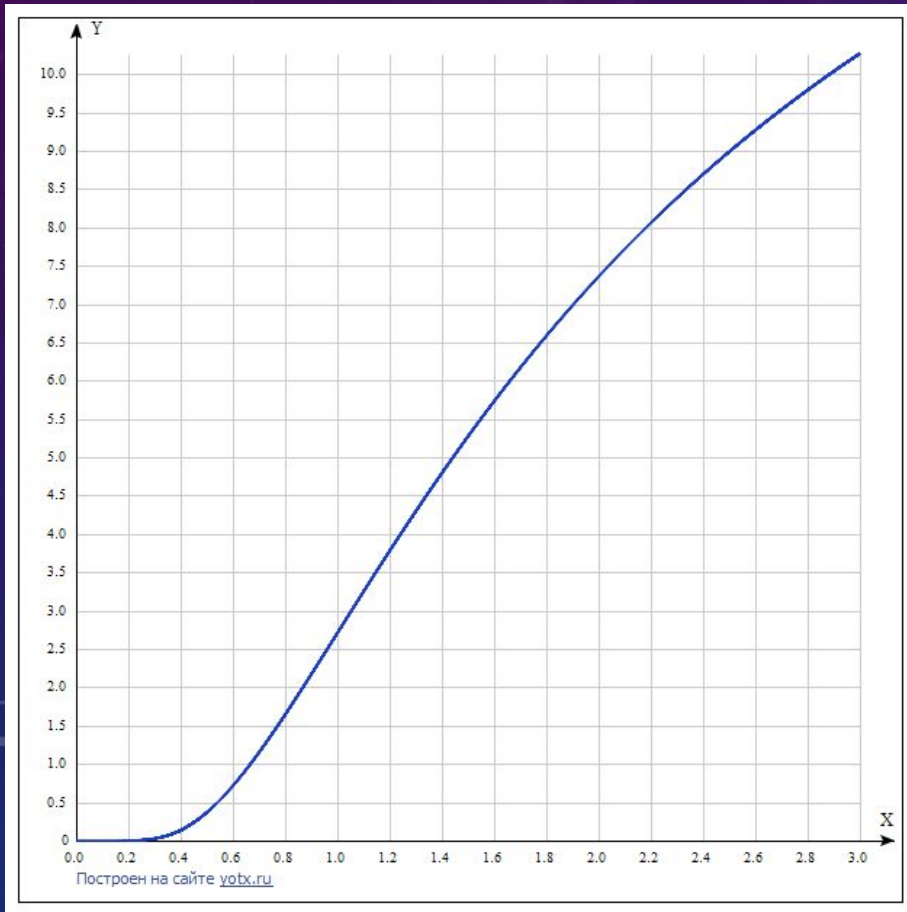


Расчет растворимостей

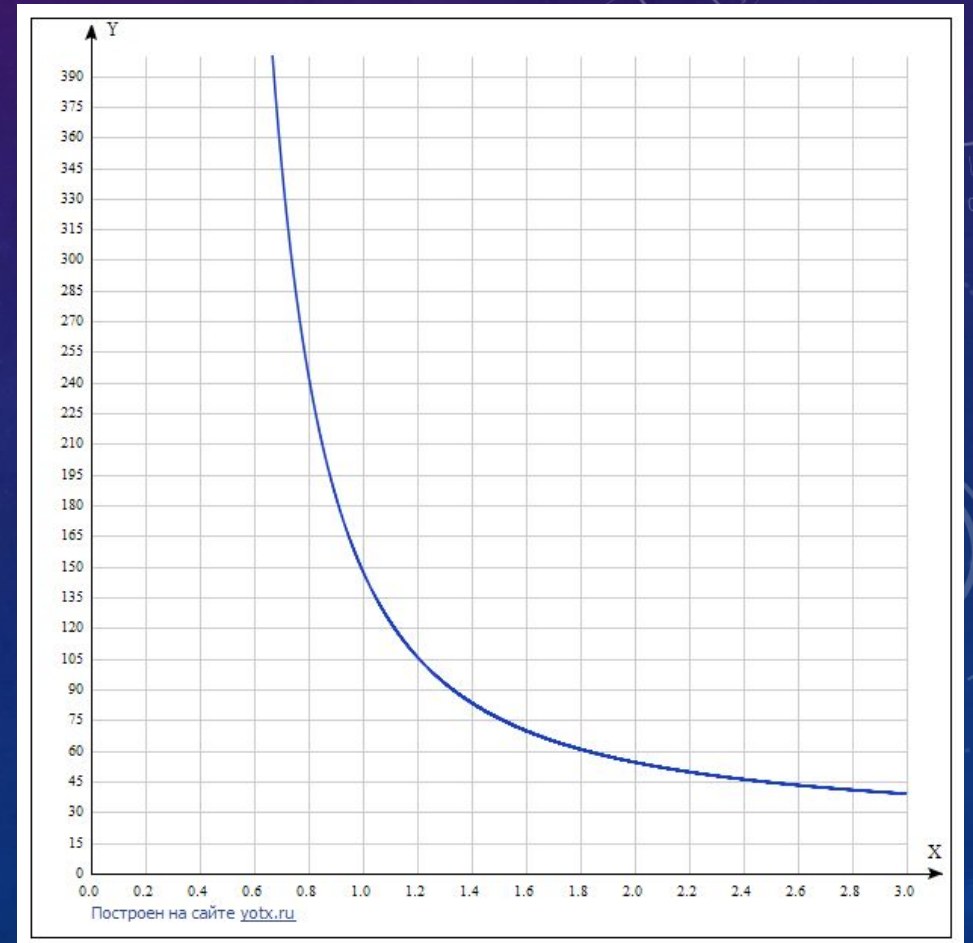
# КАК УПРАВЛЯТЬ РАВНОВЕСИЕМ. ТЕМПЕРАТУРА

$$K_T = K_{298} \exp\left(-\frac{\Delta_r H^0}{RT}\right)$$

$$\Delta_r H^0 > 0$$



$$\Delta_r H^0 < 0$$



# КАК УПРАВЛЯТЬ РАВНОВЕСИЕМ. ДАВЛЕНИЕ И ИНЕРТНЫЕ ПРИМЕСИ

Задание: как  
сдвинуть  
равновесие  
вправа и влево в  
этих реакциях?

$$K_n = K_p P^{\Delta \nu} \left( \sum_i n_i \right)^{-\Delta \nu}$$

$K_p$  - константа, выраженная через давления

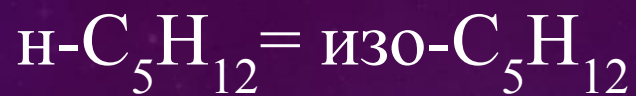
$P$  - общее давление

$\sum_i n_i$  - сумма молей ВСЕХ газообразных участников реакции

$\Delta \nu$  - изменение числа ГАЗООБРАЗНЫХ участников реакции







$$A = B$$

$$K = \frac{C_B^*}{C_A^*}$$

$$C_A^* = \frac{C_{A,0}}{e^{-\frac{\Delta_r G^0}{RT}} + 1}$$

$$C_{A,0} = 1 \text{ моль/л}$$

$$C_B^* = C_{A,0} - C_A^*$$

$$C_A^* = \frac{C_{A,0}}{e^{-\frac{\Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0}{RT}} + 1}$$

$$K = \frac{C_{A,0} - C_A^*}{C_A^*}$$

$$C_A^* = \frac{C_{A,0}}{K + 1}$$

$$\Delta_r H^0 = -154,5 + 146,4 = -8,1 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

$$\Delta_r S = 343,0 - 348,4 = -5,4 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

Веществ о		
н-Пентан	-146,4	348,4
Изо- пентан	-154,5	343,0

