

Лекция 5

Второй закон термодинамики.

Условия термодинамического равновесия.

Фундаментальное уравнение

Уравнения Гиббса-Дюгема.

Лекция 4

Закон Кирхгоффа. Использование теплоемкостей для расчетов изменения энергии и энтальпии реакций.

Возможности расчёта энтальпий химических реакций методами квантовой химии.

Второй закон термодинамики.

ОТВЕТЫ В ЧАТЕ:

Ответ в чате должен содержать **НОМЕР** группы!

Должен выглядеть так:

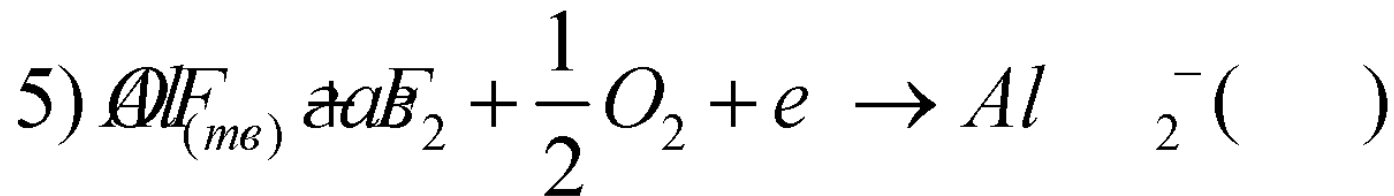
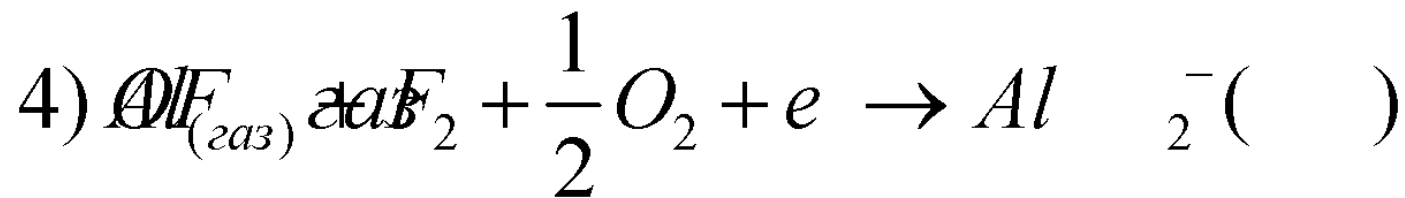
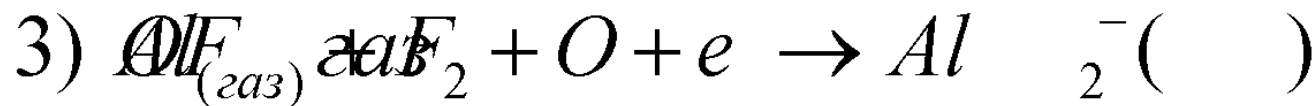
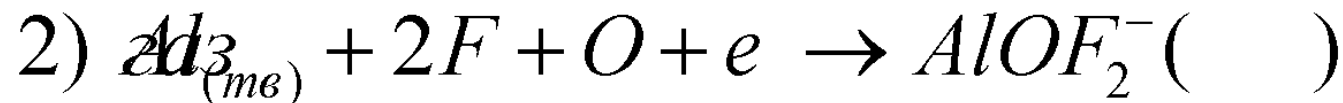
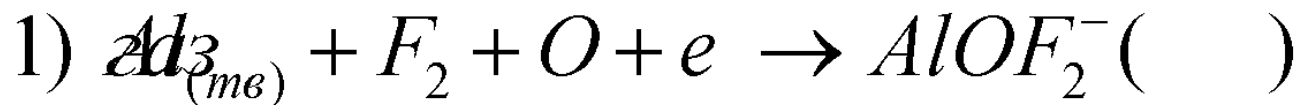
«Фамилия» (пробел) Номер группы (пробел) Цифра (ответ)

Например:

Иванов 400 3

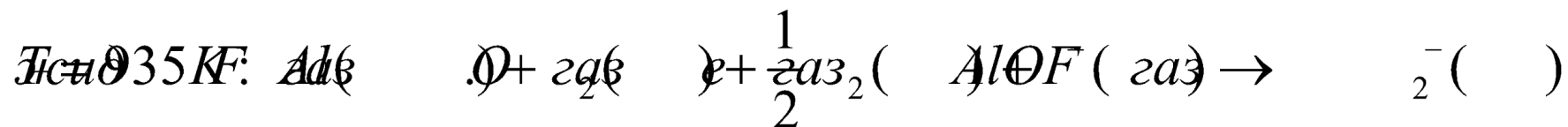
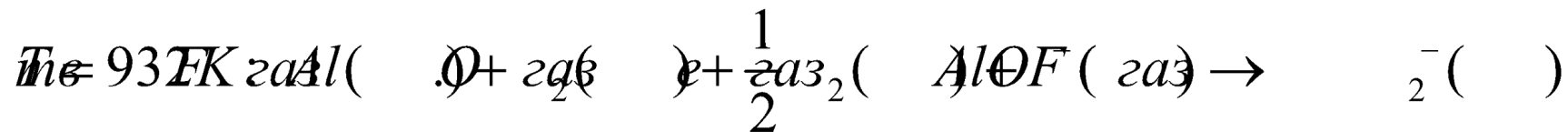
Какой реакции соответствует энтальпия $\Delta H_{f,298K}^0(\text{AlOF}_2^-, \text{газ})$

1 балл



Какой реакции соответствует энтальпия $\Delta H_{f,932K}^0(\text{AlOF}_2^-, \text{газ})$

и $\Delta H_{f,935K}^0(\text{AlOF}_2^-, \text{газ})$



Энтальпия химической реакции, ΔH_T^0

2 балл

- 1) Соответствует реакции, протекающей при постоянной температуре T ;
- 2) Растет с увеличением температуры T ;
- 3) Если реакция проходит при постоянном внешнем давлении -
равна теплоте реакции;
- 4) Только при постоянном внешнем давлении не зависит от способа проведения реакции.
- 5) Равна $\Delta U + \Delta nRT$, где Δn – разница числа молей продуктов и реагентов.

Какие из этих утверждений – правильные ?

Связь ΔH и ΔU химической реакции.

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + (pV)_{\text{Прод.}} - (pV)_{\text{Реаг.}}$$

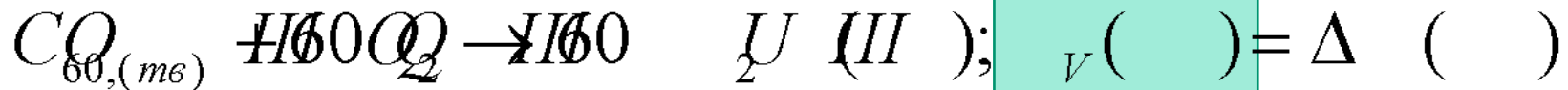
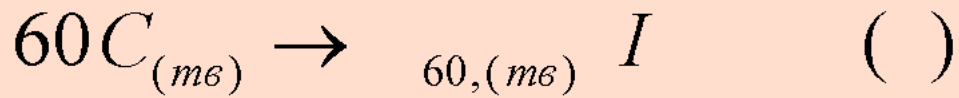
Для идеальных газов: $pV = nRT$

Для твердых и жидких: $pV \approx 0$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) \approx \Delta U + \Delta n \times RT$$

$\Delta n = n$ (продукты, газы) - n (реагенты газы)

ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ C_{60}



$$\Delta H(III) = \Delta U(III) + (m - n)RT - (pV)_{m60}, \quad \approx \Delta U(III)$$

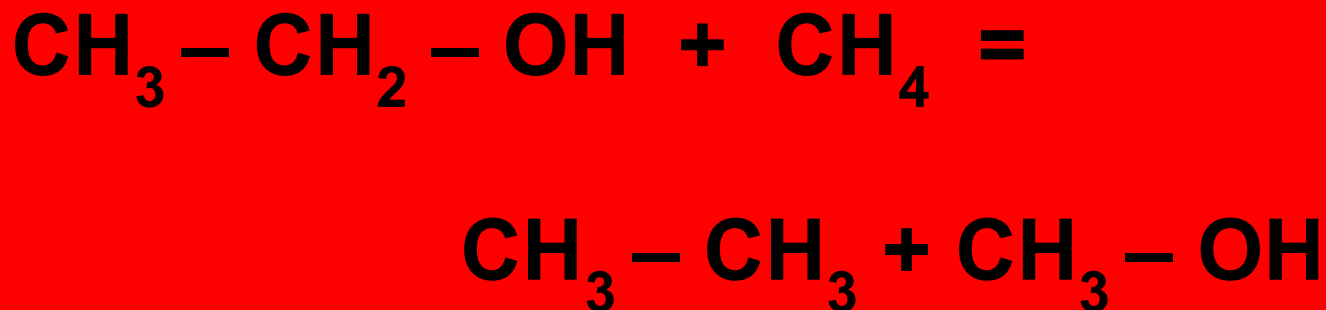
$$\Delta U(III) = \Delta U(III) = Q_V(III) = -25944 \quad /$$

$$\Delta H_{298K}(I) = \Delta H_{298K}(II) - \Delta H_{298K}(III) \approx$$

$$\approx \Delta H_{f,298K}(CO_2) = 2334 \quad /$$

$$\left(\frac{pV}{C_{60,m6}} \right)_{C_{60,m6}} \text{ моль } 122 \quad /$$

Точность квантовомеханического расчета: Изодегидрическая реакция



9 связей C - H, 1 связь C-O, O-H, C-C

Точность эксперимента: 0.5-1 % от величины ΔH

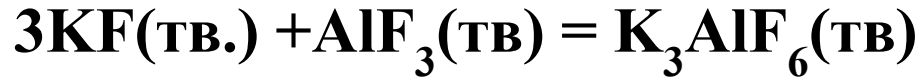
Точность расчета: 1-3 % от величины ΔH

Метод DFT

Программы: Gaussian, Gamess, Природа

1 балл

Для реакции



измерили тепловой эффект Q_V при температуре T .

Нужно посчитать энтальпию реакции ΔH_T . Какую формулу нужно использовать для самого точного расчета?

$$\Delta H_T = Q_V + (m - n)RT \quad (1)$$

$$\Delta H_T = Q_V \quad (2)$$

$$\Delta H_T = Q_V + \Delta(pV) \quad (3)$$

Простым веществом для элемента **Pt** служит **Pt(тв)**. Какое из следующих утверждений верно?

1. Энтальпия образования твердой платины при $T = 298\text{K}$
 $\Delta H_{f,298\text{K}}(\text{Pt}(\text{тв})) = 0$
2. Величина ΔC_p для реакции образования твердой платины равна нулю
3. При очень высокой температуре энтальпия образования твердой платины $\Delta H_{f,}(\text{Pt}(\text{тв}))$ отличается от нуля.
4. Величина C_p для твердой платины равна нулю.

1 балл

Мы знаем, что для реакции



величина Δc_p положительна.

Как меняется с температурой тепловой эффект реакции, Q_p ?

Растет (1)

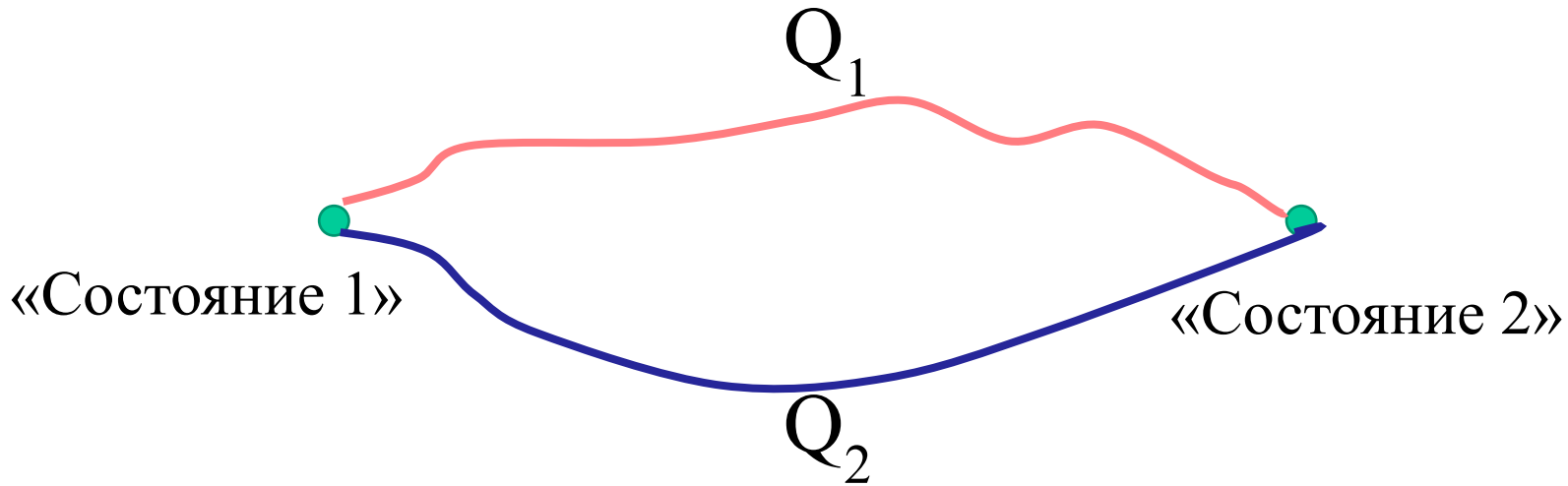
Остается постоянной (2)

Трудно сказать (3)

Уменьшается (4)

ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

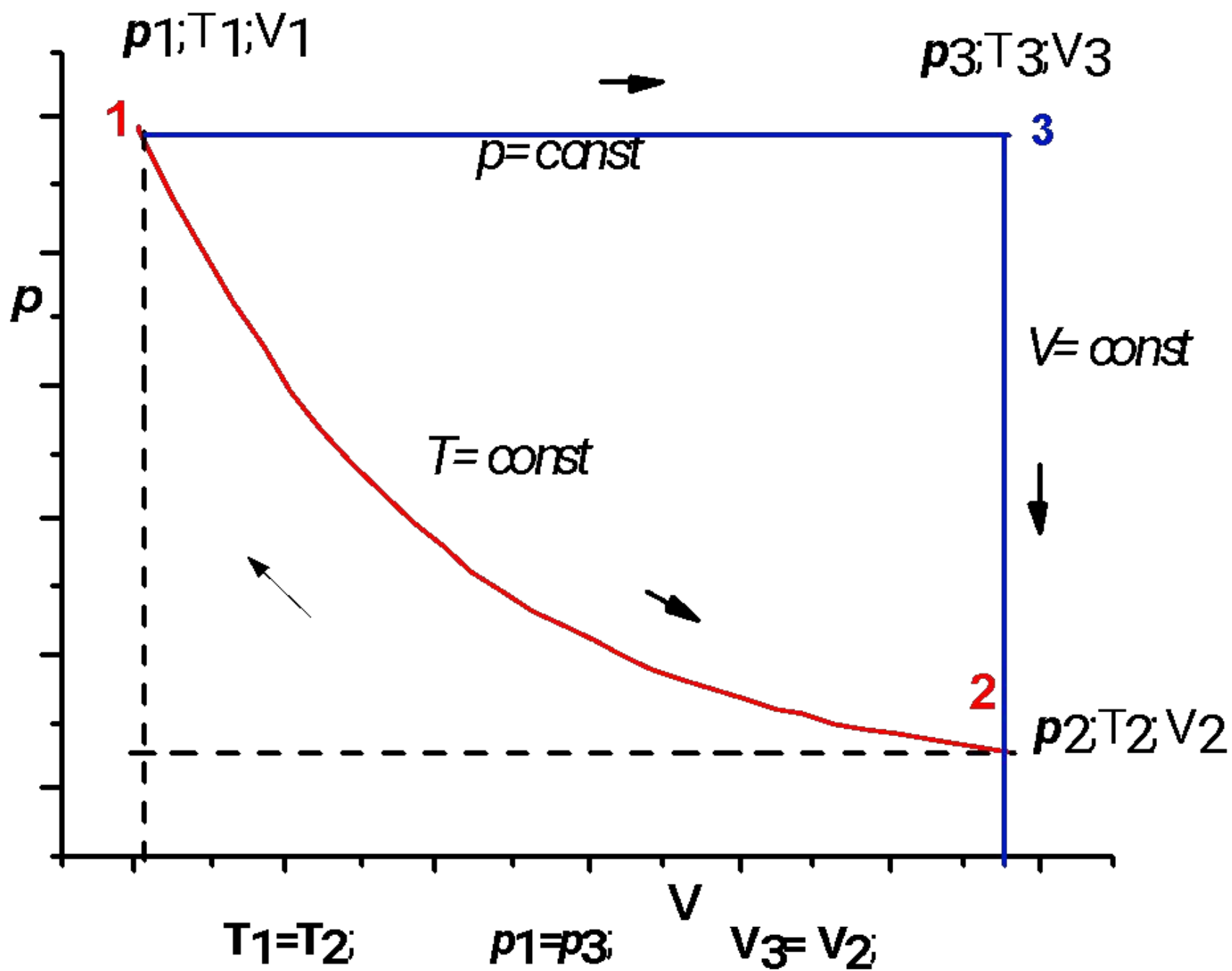
ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ



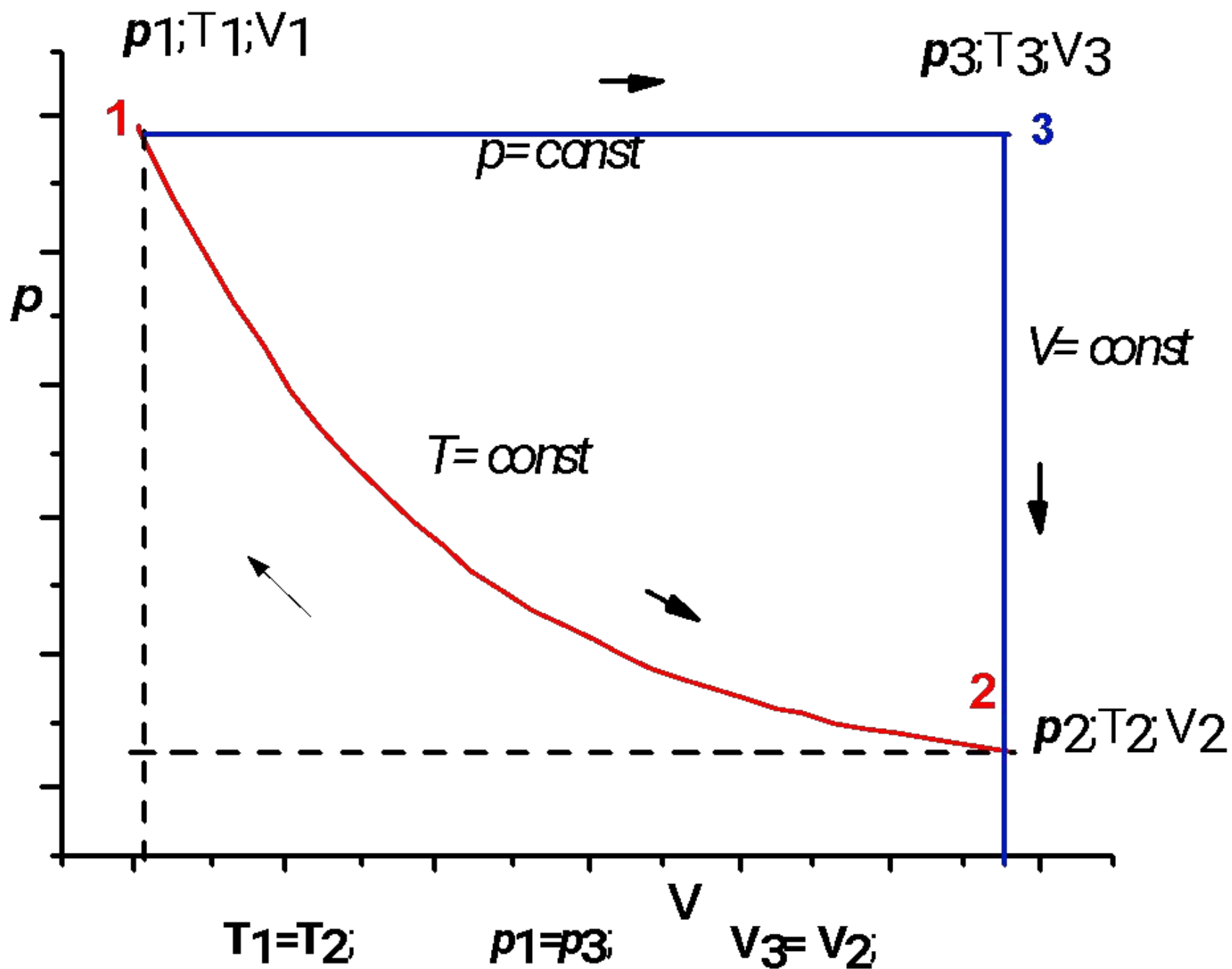
$$Q_2 = \int_1^2 \delta Q_2 \neq Q_1 = \int_1^2 \delta Q_1$$

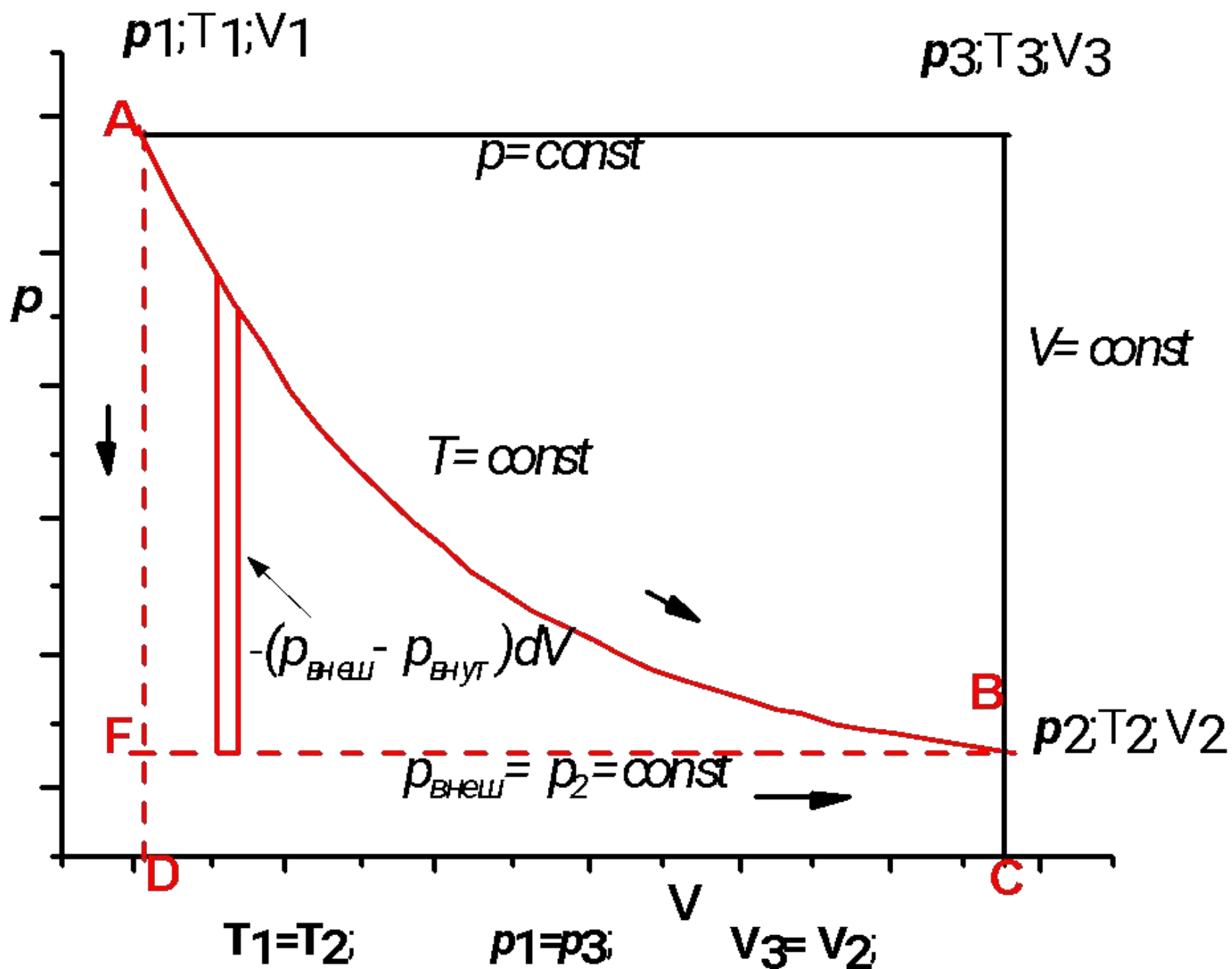
$$S \Rightarrow \delta S = \frac{\delta Q}{T} \quad ?? \quad \Delta S_{2 \leftarrow 1} = \int_1^2 \frac{\delta Q_1}{T} = \int_1^2 \frac{\delta Q_2}{T} \quad ???$$

Процесс	Q	$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \Delta S$
T=const 1 □ 2	$RT \ln \frac{V_2}{V_1}$	$R \ln \frac{V_2}{V_1}$
p=const 1 □ 3	$c_p (T_3 - T_1)$	$c_p \ln \frac{T_3}{T_1} = (c_v + R) \ln \frac{T_3}{T_1}$
V=const 3 □ 2	$c_v (T_2 - T_3)$	$c_v \ln \frac{T_2}{T_3}$
p=const+V=const 1 □ 3 □ 2	$R(T_3 - T_1)$	$R \ln \frac{T_3}{T_1} = R \ln \frac{V_2}{V_1}$



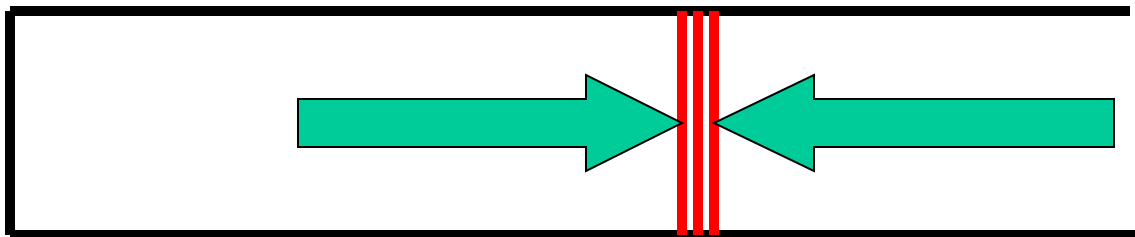
Процесс	Q	$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \Delta S$
<p>T=const</p> <p>1 □ 2</p>	$RT \ln \frac{V_2}{V_1}$	$R \ln \frac{V_2}{V_1}$
<p>p=const</p> <p>1 □ 3</p>	$c_p (T_3 - T_1)$	$c_p \ln \frac{T_3}{T_1} = (c_v + R) \ln \frac{T_3}{T_1}$
<p>V=const</p> <p>3 □ 2</p>	$c_v (T_2 - T_3)$	$c_v \ln \frac{T_2}{T_3}$
<p>p=const+V=const</p> <p>1 □ 3 □ 2</p>	$R(T_3 - T_1)$	$R \ln \frac{T_3}{T_1} = R \ln \frac{V_2}{V_1}$





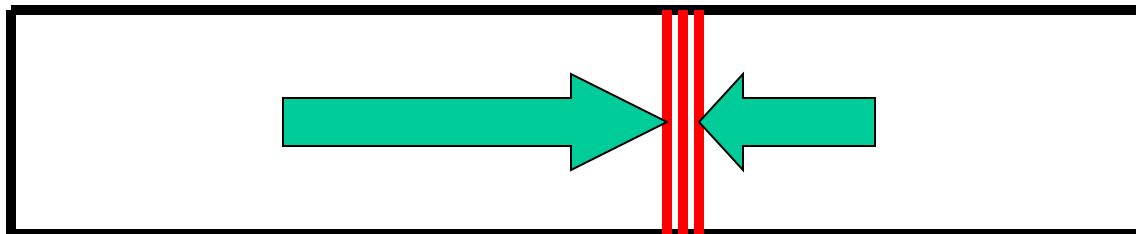
Квазистатическое и самопроизвольное расширение газа

$$p_{\text{внут}} = p_{\text{внеш}} = p$$



$T = \text{const}$

$$p_{\text{внут}} > p_{\text{внеш}} = p_2$$



ИДЕАЛЬНЫЙ ГАЗ

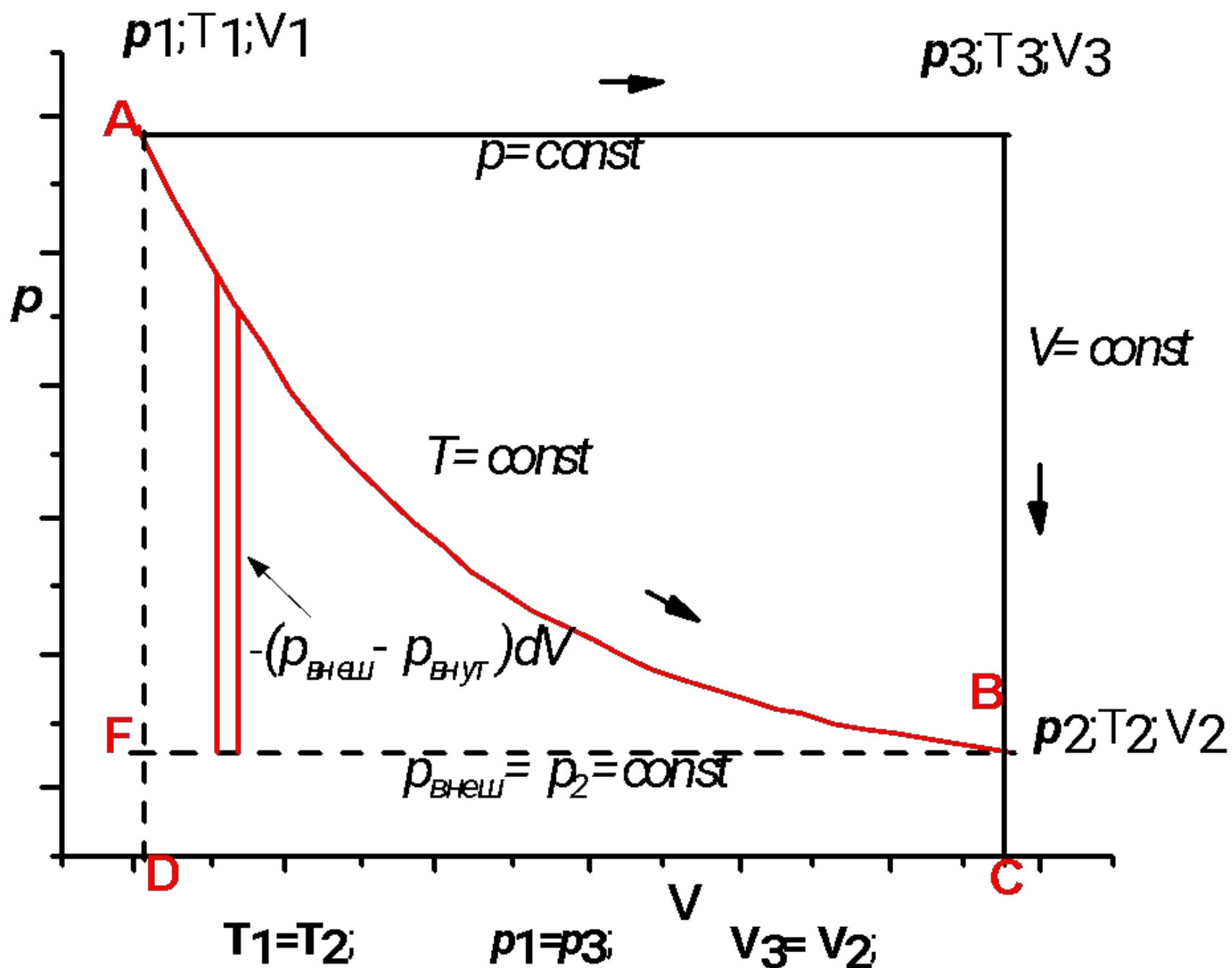
НЕКВАЗИСТАТИЧЕСКИЙ, ИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС.

$$\Delta U = 0 ; dU = \delta Q + \delta W ; \delta W = -\delta Q \quad \delta W = -p_{\text{внеш}} dV$$

$$W = \int_1^2 \delta W = -p_{\text{внеш}} \int_{V_1}^{V_2} dV = -p_{\text{внеш}} \times (V_2 - V_1)$$

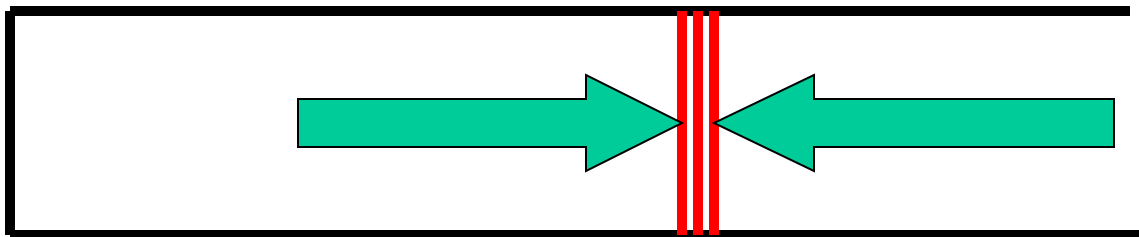
$$W = -p_{\text{внеш}} (V_2 - V_1); \quad Q = p_{\text{внеш}} (V_2 - V_1); \quad \Delta U = 0$$

Процесс	$\Delta U(2 \leftarrow 1)$	$Q(2 \leftarrow 1)$	$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \Delta S(2 \leftarrow 1)$
T=const A □ B	0	$RT \ln \frac{V_2}{V_1}$	$R \ln \frac{V_2}{V_1}$
p=const	$c_V(T_3 - T_1)$	$c_p(T_3 - T_1)$	$c_p \ln \frac{T_3}{T_1}$
V=const	$c_V(T_2 - T_3)$	$c_V(T_2 - T_3)$	$c_V \ln \frac{T_2}{T_3}$
p=const+V=const A □ E □ B	0	$R(T_3 - T_1)$	$R \ln \frac{V_2}{V_1}$
T=const, самопрр _{внеш} < р _{внут} A □ B	0	$-p_2(V_2 - V_1)$	$\frac{p_2}{T_1}(V_2 - V_1) < R \ln \frac{V_2}{V_1}$



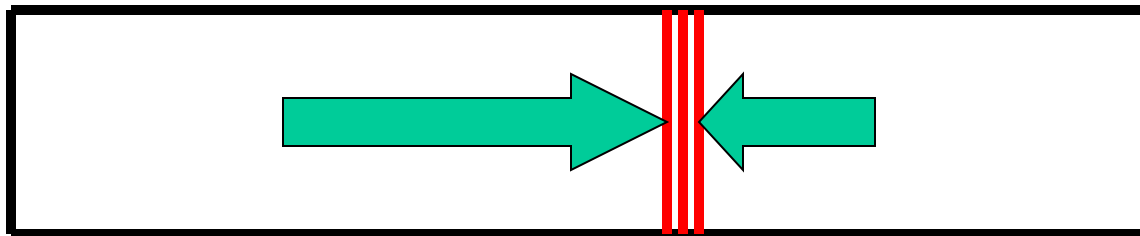
Квазистатическое и самопроизвольное расширение газа

$$p_{\text{внут}} = p_{\text{внеш}} = p$$



$T = \text{const}$

$$p_{\text{внут}} > p_{\text{внеш}} = p_2$$



Квазистатический и самопроизвольный процесс

$$\int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{квази}}}{T} > \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{самоп}}}{T};$$

$$dS_{2 \leftarrow 1, \text{квази}} = dS_{2 \leftarrow 1, \text{самоп}}$$

Первый закон термодинамики.

У любой системы существует функция состояния, называемая *внутренней энергией, U* .

Второй закон термодинамики.

У любой системы существует функция состояния, называемая *энтропией, S* .

Полный дифференциал внутренней энергии, dU , равен:

Закрытая система $dU = \delta Q + \delta W + \delta Z$

Полный дифференциал энтропии, dS , равен:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + ds_i \quad ds_i \geq 0$$

Самопроизвольный процесс

Закрытая система

$$dS = \frac{\delta Q}{T}; \quad ds_i = 0$$

Равновесный,
Квазистатич. процесс

Система переходит из состояния 1 в состояние 2:

$$\int_1^2 dS = \Delta S_{2 \leftarrow 1} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_1^2 ds_i$$

Изолированная система:

Первый закон: Внутренняя энергия U изолированной системы постоянна.

$$\delta Q = 0, \quad \delta W = 0, \quad \delta Z = 0 \Rightarrow dU = \delta Q + \delta W + \delta Z = 0$$

Второй закон: Энтропия S изолированной системы постоянна или возрастает.

$$\delta Q = 0, \quad ds_i \geq 0, \quad \Rightarrow dS = \frac{\delta Q}{T} + ds_i \geq 0$$

1 моль Fe нагрели от 300 до 400 К при атмосферном давлении. Как изменилась энтропия ?

КВАЗИСТАТИЧЕСКИЙ

$$\delta Q_p = c_p dT$$

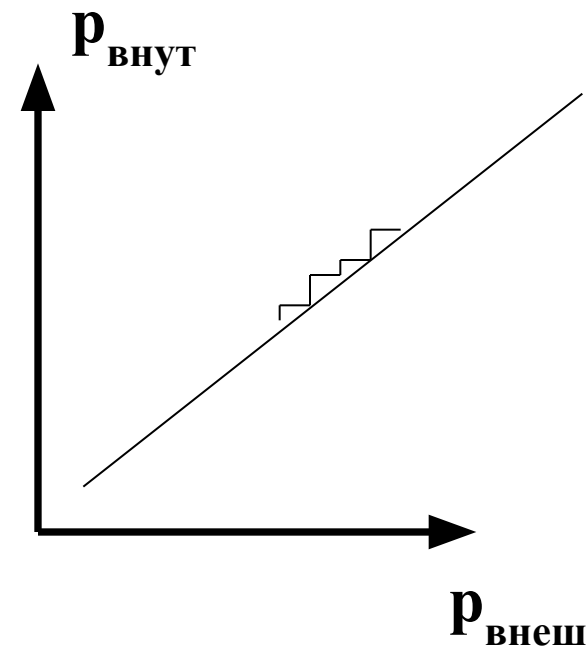
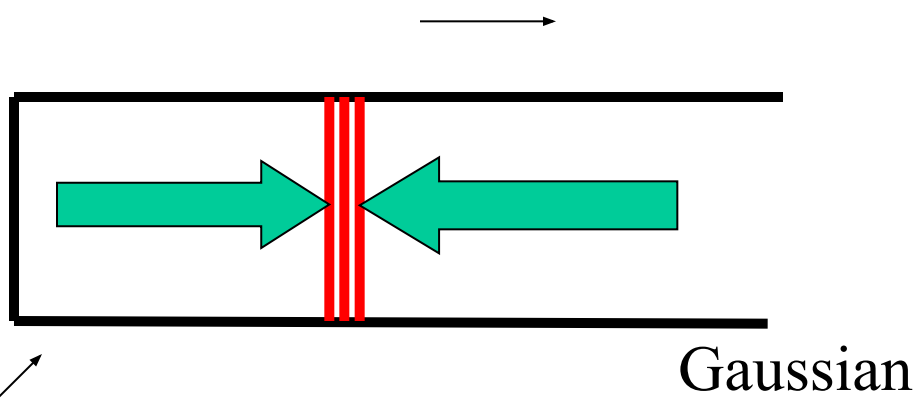
$$\Delta S_{K-C} = \int_{300}^{400} \frac{\delta Q}{T} = \int_{300}^{400} \frac{c_p}{T} dT$$

А не КВАЗИСТАТИЧЕСКИЙ ??

$$\Delta S_{нK-C} = \Delta S_{K-C}$$

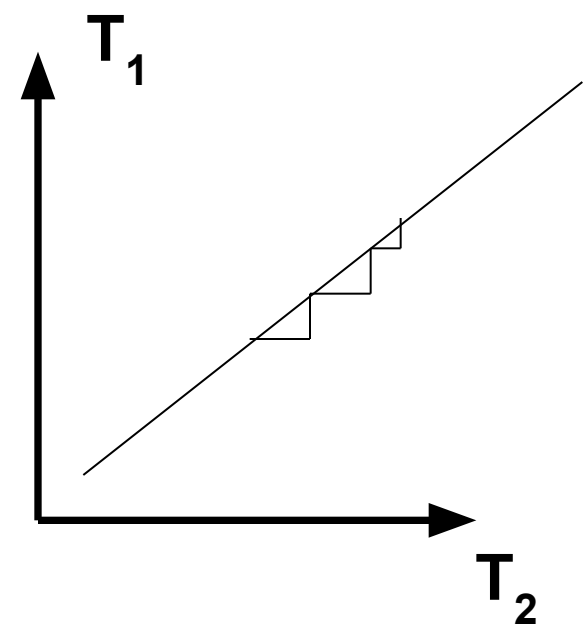
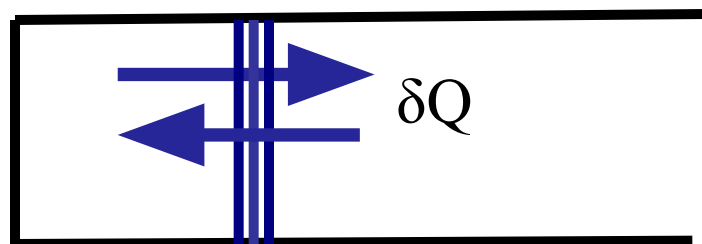
Квазистатические процессы

$$p_{\text{внут}} = p_{\text{внеш}} = p, T = \text{const}$$



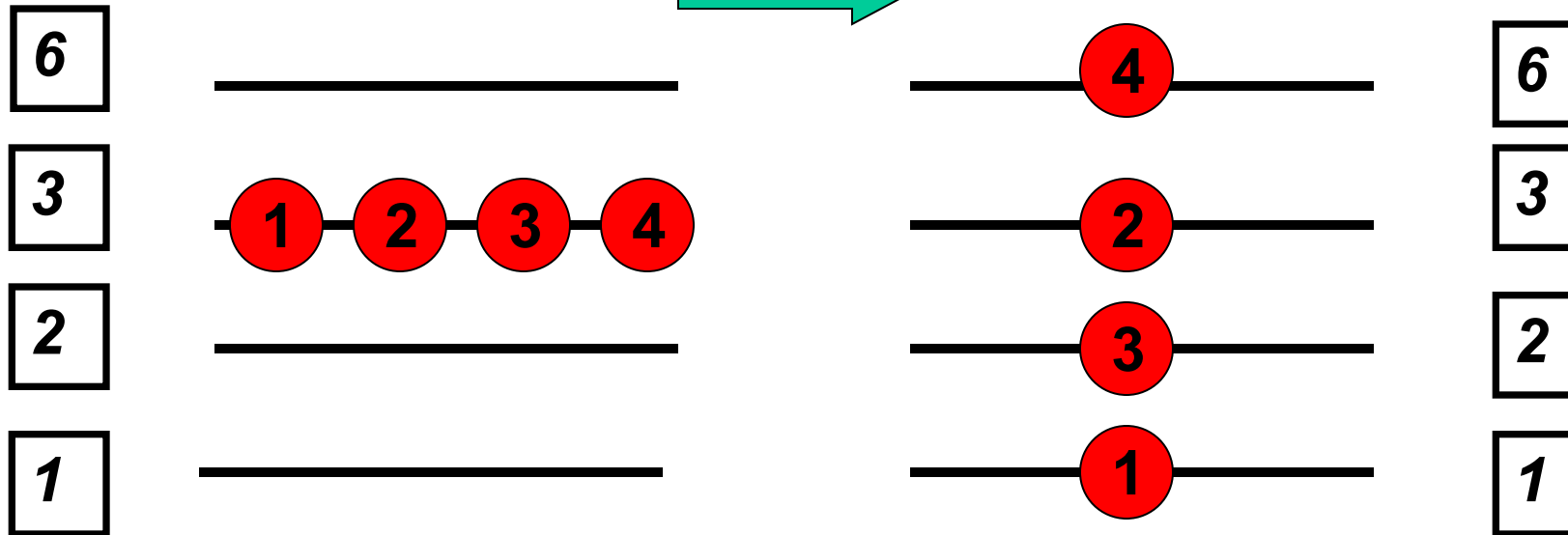
$$dS_i = 0$$

$$T_1 = T_2, V = \text{const}$$



Энтропия. Статистическая трактовка.

$$U, V = \text{const}, \Delta S_i > 0$$



$$S = k \ln W = 0$$

$$S = k \ln W = k \ln 24$$

Самопроизвольный процесс. Движение к равновесию.

ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ.

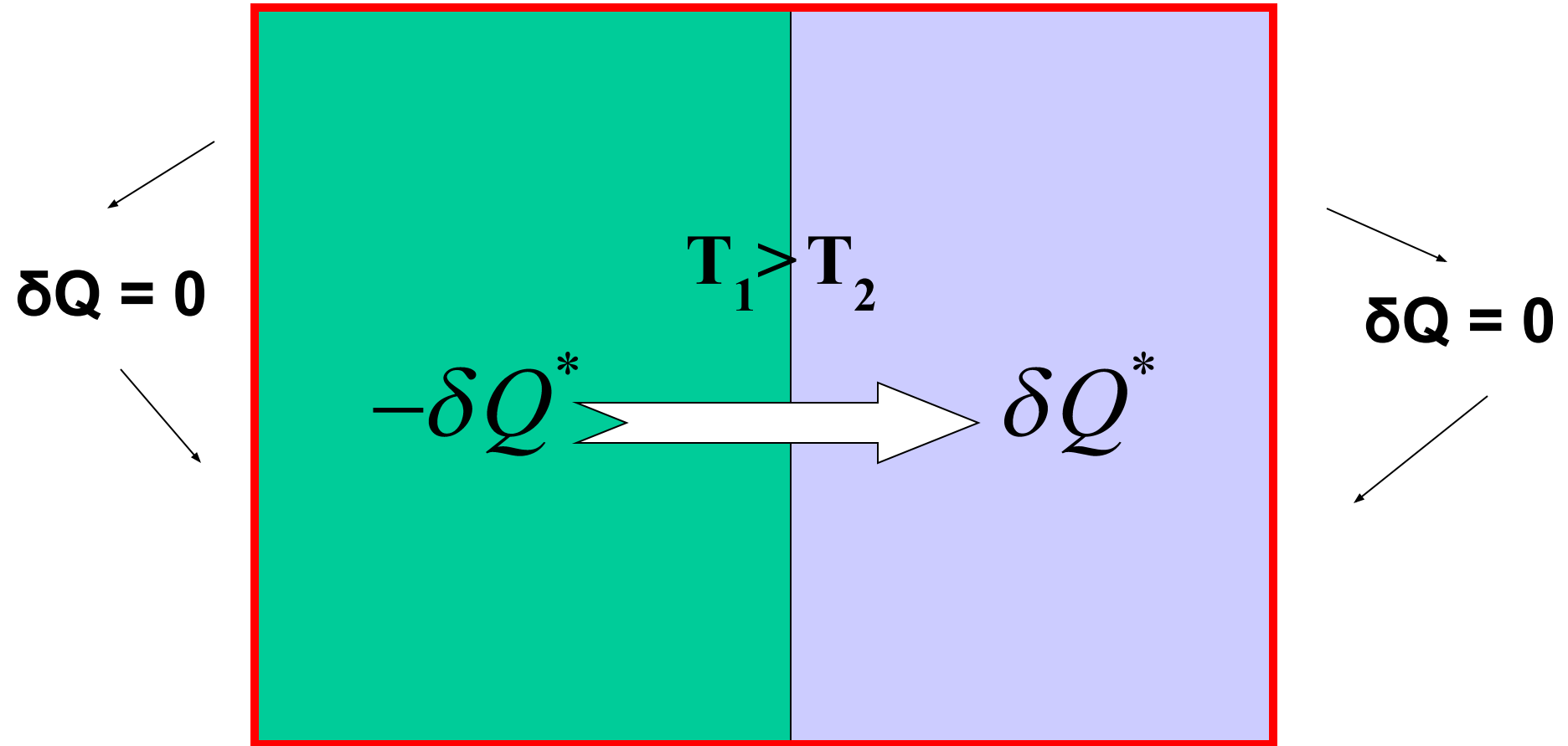
Самопроизвольное движение к равновесию.

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + ds_i \quad ds_i \geq 0$$

Производство энтропии
больше нуля.

Перенос тепла от более нагретой к менее нагретой части

$$dS = ? \quad n_1 = n_2 = 1 \text{ моль}$$



$$dS_i = \frac{\delta Q^*}{T_2} - \frac{\delta Q^*}{T_1} > 0$$

ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ.

Самопроизвольное движение к равновесию.

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + ds_i \quad ds_i \geq 0$$

Производство энтропии больше нуля.

$$dS \geq 0, \quad \delta Q = 0 = dU + p_{\text{внеш}} dV;$$
$$U, V = \text{const}; \quad (dS)_{U, V} = ds_i \geq 0$$

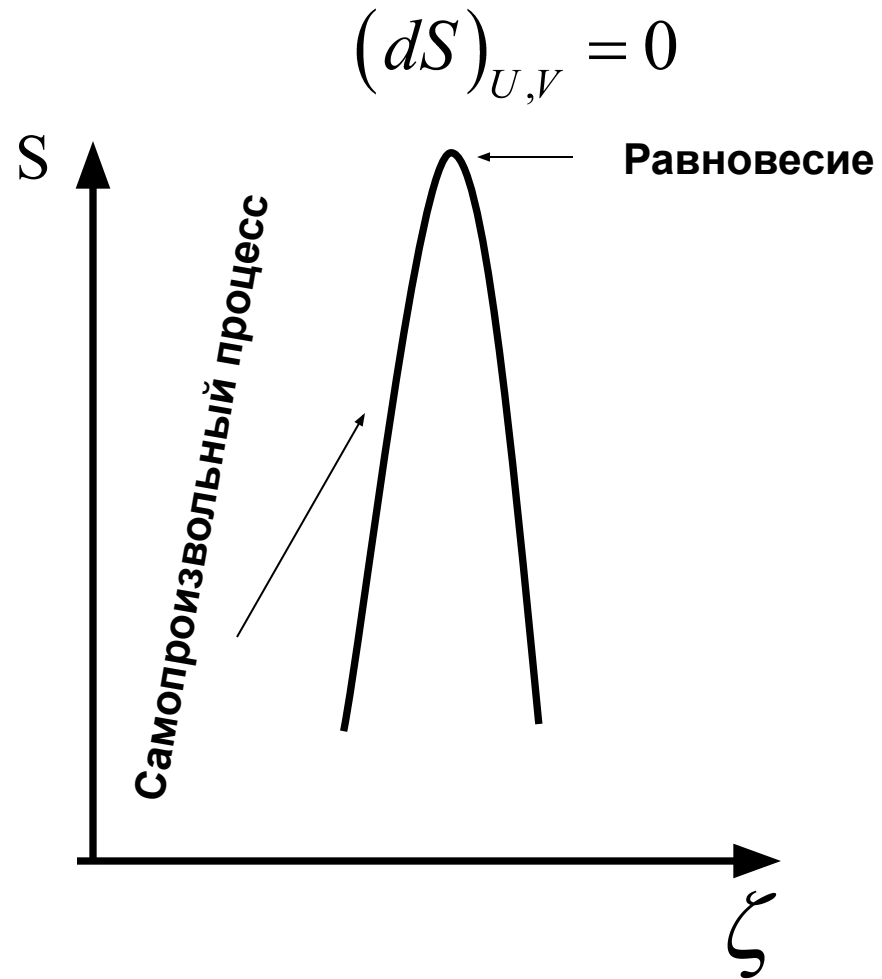
Энтропия изолированной системы возрастает

Второй закон в системах с $U, V - \text{const}$.

$U, V - \text{const}$

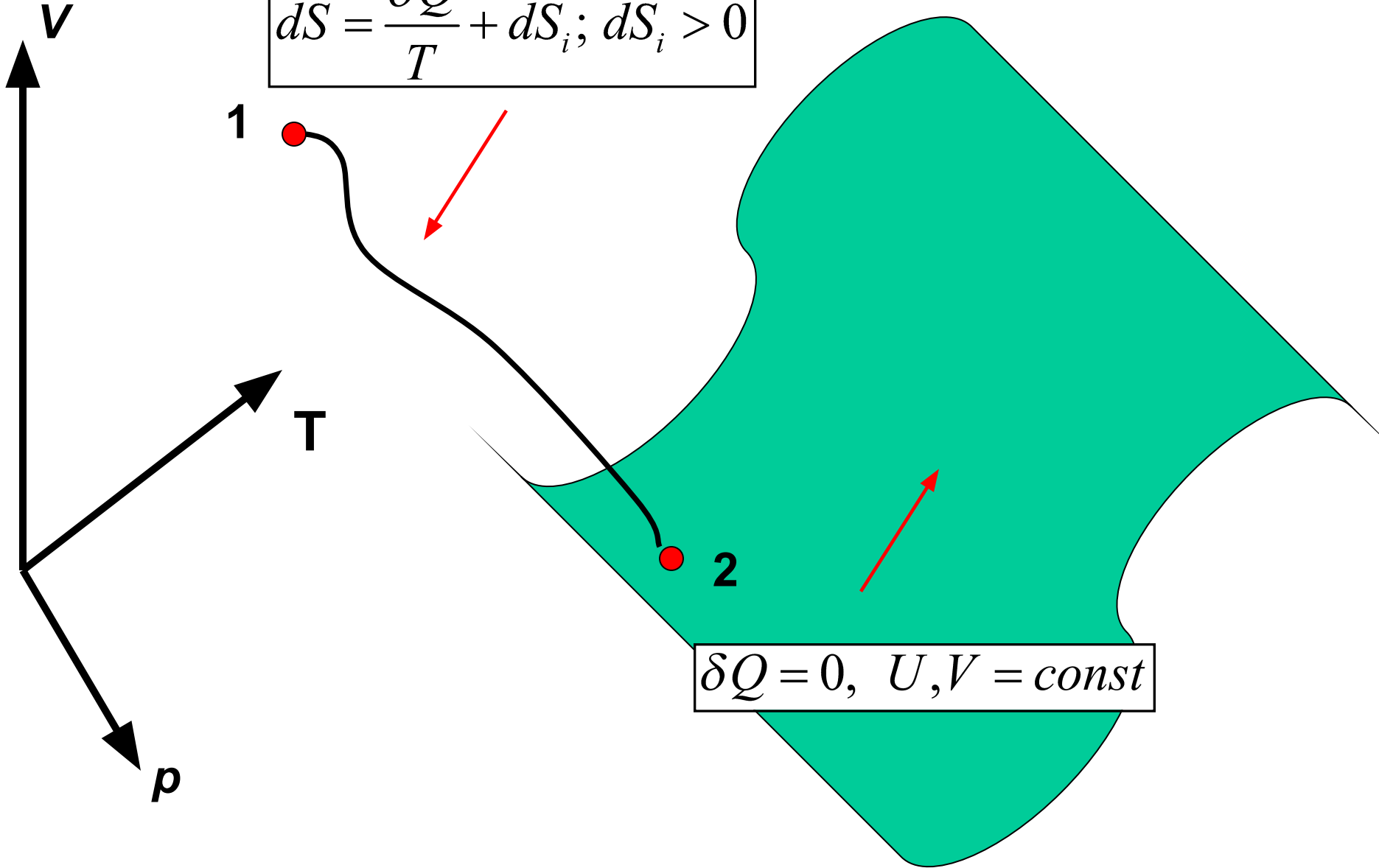
$$(dS)_{U,V} = \frac{\delta Q}{T} + dS_i =$$
$$= 0 + dS_i \geq 0$$

δQ



Самопроизвольные (1 → 2)

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + dS_i; dS_i > 0$$



$$\delta Q = 0, U, V = \text{const}$$

ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ. Самопроизвольное движение к равновесию.

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + ds_i \quad ds_i \geq 0$$

Производство энтропии
больше нуля.

$$dS = 0, \quad \frac{\delta Q}{T} = -ds_{\text{внеу}} - Tds_i = \delta Q = dU + p \quad dV;$$

$$S, V = \text{const}; \quad -Tds_i = dU; \quad (dU)_{S, V} \leq 0$$

Внутренняя энергия закрытой системы при постоянных энтропии и объеме убывает

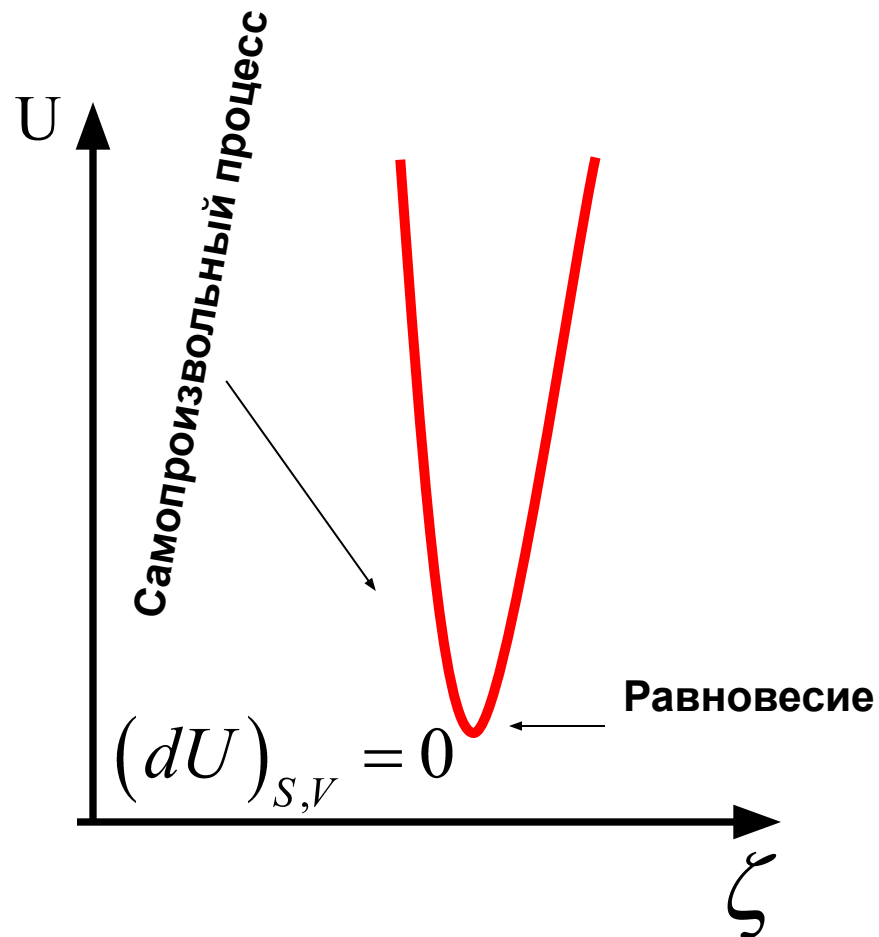
Второй закон в системах с $S, V - \text{const}$.

$S, V - \text{const}$

$$dS = 0; \frac{-\delta Q}{T} = dS_i \geq 0;$$

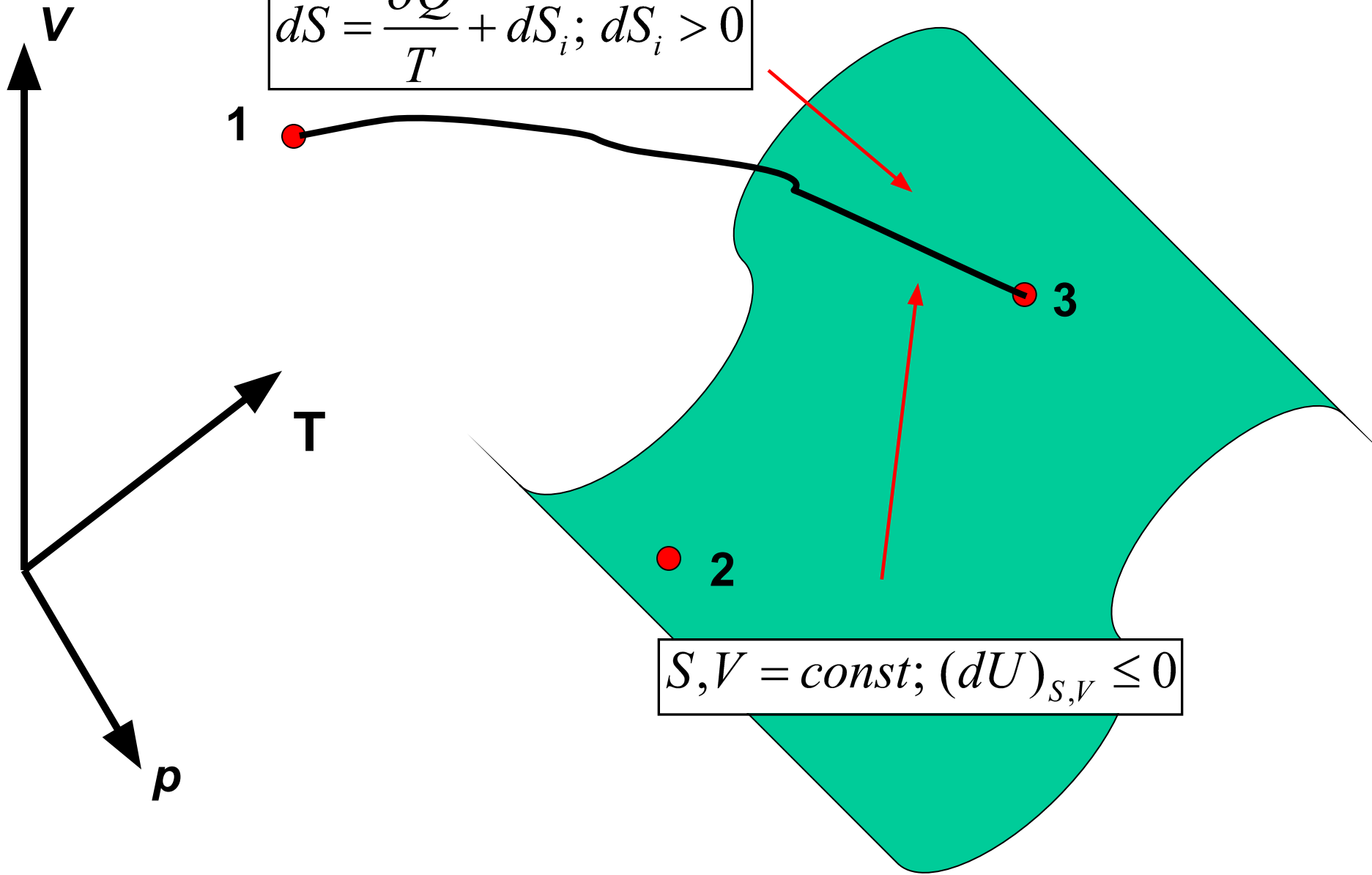
$$(dU)_{S,V} = \delta Q \leq 0$$

δQ



Самопроизвольные (1 → 3)

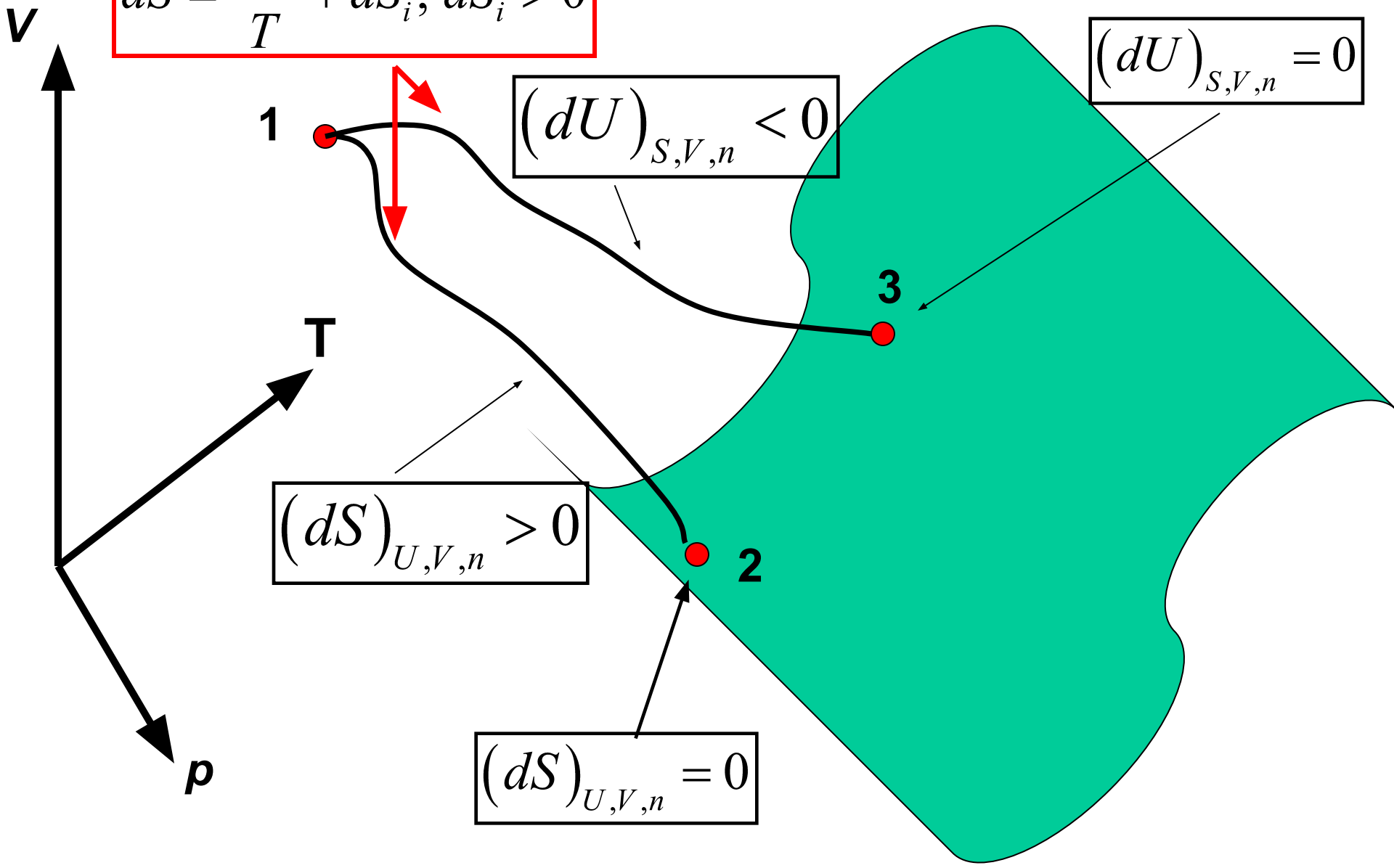
$$dS = \frac{\delta Q}{T} + dS_i; dS_i > 0$$



$$S, V = const; (dU)_{S,V} \leq 0$$

Самопроизвольные (1→2, 1→3) процессы

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + dS_i; dS_i > 0$$



Перенос тепла от более нагретого к менее нагретому телу

$$n_1 = n_2 = 1 \text{ моль}$$

$$(dS)_{U,V,n} \geq 0$$

$$U, V = \text{const}$$

$$\delta Q = 0$$

$$T = T_1 = T_2$$

$$\Delta U = \int_{T_1^0}^T c_V dT + \int_{T_2^0}^T c_V dT = 0$$

$$\delta Q = 0$$

$$c_V (T - T_1^0) = c_V (T_2^0 - T) \quad T = \frac{T_1^0 + T_2^0}{2}$$

$$dS = dS_i = \frac{\delta Q}{T_2} - \frac{\delta Q}{T_1} \geq 0$$

Перенос тепла от более нагретого к менее нагретому телу

$$n_1 = n_2 = 1 \text{ моль}$$

$$(dU)_{S,V,n} \leq 0$$

$$T = T_1 = T_2$$

$$\Delta S = \int_{T_1^0}^T \frac{\delta Q_1}{T} + \int_{T_2^0}^T \frac{\delta Q_2}{T} = \int_{T_1^0}^T \frac{c_v dT}{T} + \int_{T_2^0}^T \frac{c_v dT}{T} = 0$$

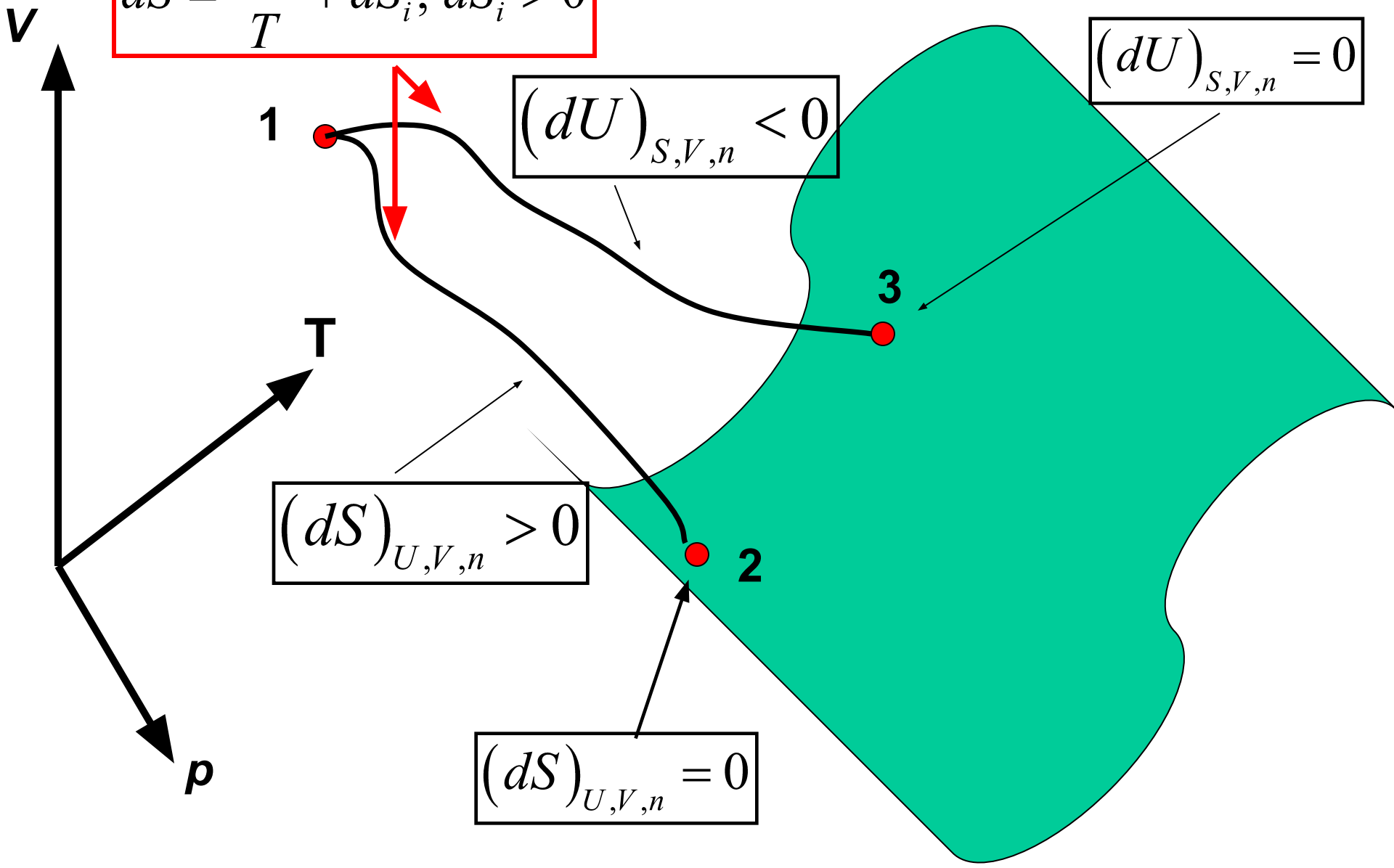
$$c_V \ln \frac{T}{T_1^0} = c_V \ln \frac{T_2^0}{T}; \quad T = \sqrt{(T_1^0 T_2^0)}$$

$$dS_i = \frac{\delta Q^*}{T_2} - \frac{\delta Q^*}{T_1} > 0$$

$$dS = dS_i + \frac{\delta Q_2}{T_2} + \frac{\delta Q_1}{T_1} = 0$$

Самопроизвольные (1→2, 1→3) процессы

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + dS_i; dS_i > 0$$



Движение системы к равновесию.

