**Химическая термодинамика, химическое равновесие, кинетика, катализ. Фазовые равновесия. Основные свойства дисперсных систем, классификация, устойчивость.**

# Основы классической термодинамики

**Основные понятия**

##### ***Классическая термодинамика*** (“движение тепла”) – наука о взаимопревращениях различных видов энергии (главным образом теплоты и работы). При этом атомная структура материи не рассматривается (***феменологический*** метод).

##### ***Термодинамическая система*** – совокупность тел, способных энергетически взаимодействовать между собой и с другими телами и обмениваться с ними веществом и энергией.

***Термодинамические параметры*** – величины, характеризующие состояние термодинамической системы (давление *P*, температура *T*, объем *V* и др.)

Различные термодинамические системы: ***изолированная* (**не обменивается энергией и веществом с другими системами), ***открытая*** (обменивается энергией и веществом), ***закрытая*** (обменивается только энергией), ***адиабатная*** (не обменивается теплом).

При постоянных внешних условиях любая термодинамическая система со временем приходит в ***равновесное* *состояние***, характеризующееся неизменностью во времени термодинамических параметров и отсутствием в системе потоков вещества и энергии.

***Термодинамический* *процесс*** – изменение состояния системы, характеризующееся изменением ее термодинамических параметров.

***Равновесный процесс*** – процесс, рассматриваемый как непрерывный ряд равновесных состояний системы.

***Обратимый термодинамический процесс*** – процесс, после которого система и окружающая среда могут возвратиться в начальное состояние. Равновесный процесс всегда обратим, а обратимый процесс всегда протекает равновесным путем.

Различные термодинамические процессы: ***адиабатический*** (без обмена теплотой с внешней средой), ***изохорный*** (*V* = *const*), ***изобарный*** (*P* = *const*), ***изотермический*** (*T* = *const*).

***Функция состояния*** – функция, которая определяется только параметрами системы и не зависит от пути перехода системы в то или иное состояние. Например, ***функция состояния* *идеального газа***:

 (1.1)

где *P –* давление, Па; *V* – объем, м3; *n* – число молей; *R* =8.31451 Дж/(моль K) – газовая постоянная; *T* – температура, K.

Для произвольной функции двух переменных :

 (1.2)

Если  полный дифференциал, то  - функция состояния. **Критерий функции состояния** – выполнение условия полного дифференциала:

 (1.3)

**Первое начало термодинамики**

В термодинамике основными формами передачи энергии являются ***работа*** *W* и ***теплота*** *Q*.

***Работа*** *–* энергия, не зависящая от температуры и не связанная с переносом вещества:



где *Yi* - обобщенная сила (давление, пр.); *Xi* – обобщенная координата (объем, пр.). работа считается положительной, если она совершается системой.

***Теплота*** – энергия, зависящая только от температуры, и не связанная с переносом вещества. Работа при этом не свершается. Теплота считается положительной, если энергия поступает в систему.

***Внутренняя энергия системы*** – функция состояния системы, характеризующаяся тем, что ее приращение в любом процессе равно разности теплоты, сообщенной системе, и работы, совершенной системой:

 (1.4)

Равенство (1.4) является математическим выражением ***первого начала термодинамики*** (закон сохранения энергии).

Внутренняя энергия представляет собой совокупность всех видов энергии в системе:

 (1.5)

где *Екин –* кинетическая энергия движения молекул; *Еколеб –* колебательная энергия молекул; *Евр –* вращательная энергия молекул; *Есв* – энергия химических связей в молекулах. Кинетическая и потенциальная энергия системы как целого не входят во внутреннюю энергию.

### Работа системы в общем случае

 (1.6)

где  - работа сверх работы расширения (***полезная работа***). Если полезная работа не совершается, то первое начало термодинамики

 (1.7)

Для ***адиабатического процесса*** , и

 (1.8)

Для ***изохорного процесса*** *V=const*, и  является полным дифференциалом:

 (1.9)

Для ***изобарного процесса*** *P=const*, и  является полным дифференциалом:

 (1.10)

Функция *H* является функцией состояния и называется ***энтальпией*** (теплосодержанием):

 (1.11)

***Теплоемкость*** системы:

 (1.12)

при постоянном давлении:

 (1.13)

при постоянном объеме:

 (1.14)

**Энтропия. Второе и третье начала термодинамики**

Некоторые термодинамические процессы могут протекать в отсутствии устройств для получения работы. Такие процессы называют ***самопроизвольными процессами*** (например, передача тепла от горячего тела к холодному, химическая реакция и пр.). При этом, если система изолирована, конечное состояние не является более выгодным по энергии (полная энергия изолированной системы не меняется). В ходе самопроизвольного процесса система из состояния с ***меньшей вероятностью*** реализации переходит в состояние с ***большей вероятностью***.

Мерой числа способов () реализации состояния системы является ***энтропия***:

**  (1.15)

где =1.380662 10-23 Дж/К (постоянная Больцмана). Так как число способов реализации состояния системы не зависит от пути перехода в это состояние, то энтропия является функцией состояния системы.

###### Для закрытых систем:

 (1.16)

Выражение (1.16) является математической формулировкой ***второго начала термодинамики***.

###### Для обратимых процессов:

 (1.17)

При *T* = 0 существует только один способ реализации состояния системы (***третье начало термодинамики***):

 (1.18)

Выражая  из (1.16) и подставляя в (1.7) получаем ***основное термодинамическое равенство***:

 (1.19)

**Термодинамические потенциалы**

Внутренняя энергия  является ***термодинамическим потенциалом*** (изохорно-изоэнтропийный потенциал). Естественными переменными для внутренней энергии  являются  и . Другие термодинамические потенциалы:

 - ***энтальпия*** (теплосодержание), изобарно-изоэнтропийный потенциал;

 - ***свободная энергия*** (энергия Гельмгольца), изохорно-изотермический потенциал;

 - ***энергия Гиббса***, изобарно-изотермический потенциал.

Для дифференциалов этих функций:

 (1.20)

 (1.21)

 (1.22)

**Термодинамические соотношения между величинами**

Из равенств (1.19) - (1.22) можно получить следующие термодинамические соотношения (соотношения Максвелла)

 , , ,

 , , , (1.23)

 , , ,

 , , ,

и выражения для теплоемкостей

, , (1.24)

и уравнения Гиббса-Гельмгольца

, . (1.25)

Термодинамические соотношения можно получать также путем замены переменных, используя ***якобианы***:

 (1.26)

 (1.27)

Можно показать, что:

 (1.28)

 (1.29)

 (1.30)

Пример:



**Химический потенциал**

Рассмотрим термодинамическую систему с переменным числом частиц :

 (1.31)

 (1.32)

 (1.33)

 (1.34)

Исходя из определения *dH, dA* и *dG* , получаем:



откуда следует, что

 (***хим. потенциал***)

итак,

 (1.35)

 (1.36)

 (1.37)

 (1.38)

Уравнения (1.35) – (1.38) описывают термодинамику обратимых и необратимых процессов в системах любого типа (открытых, закрытых, изолированных). Соотношения, аналогичные соотношениям Максвелла:

, ,

, , (1.39)

, ,

, .

###### Для чистого вещества (если существует только один тип вещества в системе):

###### ,  (на один моль вещества) (1.40)

 (1.41)

 (1.42)

 (1.43)

 (начало отсчета) (1.44)

Для выбора начала отсчета устанавливаются стандартные состояния и стандартные условия (см. ниже).

 **Термодинамическое описание химических процессов**

**Химическая переменная**

Пусть в системе протекает одна химическая реакция:

 (2.1)

 - ***химическая переменная*** (2.2)

 (2.3)

В случае нескольких реакций:

 (2.4)

 (2.5)

 (2.6)

 **Стандартные состояния и стандартные условия**

В химических реакциях элементы друг в друга не превращаются. Поэтому в качестве нуля отсчета (***базиса***) берут совокупность всех химических элементов (***базисные вещества***) в виде простых веществ, находящихся в наиболее устойчивых формах при 25о С. Исключения: фосфор берут в виде соединения *P*4 (белый фосфор), а олово в состоянии - олово (белое олово).

***Стандартное состояние***:

1. *T* = *T* (системы);
2. давление над веществом или давление газообразного вещества *P* = *P*0 = 1 бар (1 бар = 105 Па);
3. для газообразного вещества выбирают гипотетическое состояние в виде идеального газа.

Обозначения: , …

Если в стандартном состоянии *T* = 298.15o K (25o C), то это ***стандартные условия***.

**Стандартные термодинамические величины образования веществ**

 - ***стандартная энтальпия образования*** вещества *A*, - это изменение энтальпии в реакции

 (2.7)

где *Bk* – базисные вещества в стандартных условиях.

Стандартные термодинамические величины образования при стандартных условиях:

, , 

Для расчета значений термодинамических параметров при другой температуре, в справочниках проводится зависимость теплоемкости различных веществ от температуры при стандартном давлении 1 атм. Например:

 () (2.8)

где ***изменение стандартной теплоемкости*** в реакции

 (2.9)

Для вычисления  и  можно использовать следующие формулы:

 (2.10)

 (2.11)

где

 () (2.12)

Эмпирические формулы зависимости теплоемкости от температуры обычно представляют в виде

 (2.13)

 **Энергия связи**

Рассмотрим реакцию диссоциации молекулы AB (при некоторой температуре T):



При этом внутренняя энергия меняется на *DT* . Энергия связи *A-B* равна изменению внутренней энергии при диссоциации *AB* при *T* = 0:

 (*V* = *const*, *T* = 0, идеальный газ) (2.14)

Обычно в эксперименте измеряется изменения энтальпии при некоторой температуре, например комнатной (25o C). Тогда можно вычислить *D*298 и *D*0 :

 (2.15)

 (2.16)

 **Закон Гесса**

Если T = const, то тепловой эффект химической реакции при V = const или P = const не зависит от пути реакции (закон Гесса):

 (*T* = *const*)

 (*T* = *const*)

В ходе химической реакции



Обозначение для стандартных величин:



Располагая информацией о значениях стандартных энтальпий образования (сгорания, растворения и т.д.) отдельных веществ, можно рассчитывать изменение энтальпии  в самых разнообразных реакциях.