

УЧЕБНИК

**А.П. Беляев
В.И. Кучук**

ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

**Под редакцией профессора
А.П. Беляева**

3-е издание, переработанное и дополненное

Министерство науки и высшего образования РФ

Рекомендовано в качестве учебника для студентов учреждений высшего профессионального образования, обучающихся по специальности 33.05.01 «Фармация» по дисциплине «Физическая и коллоидная химия»



Москва
ИЗДАТЕЛЬСКАЯ ГРУППА
«ГЭОТАР-Медиа»
2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие к третьему изданию	15
Предисловие к первому изданию	16
Список сокращений	18
Введение	19
§ 1. Предмет и значение физической и коллоидной химии	19
§ 2. Основные этапы развития физической и коллоидной химии	21
§ 3. Основные разделы физической и коллоидной химии и их значение для фармации	28

РАЗДЕЛ 1. ТЕРМОДИНАМИКА

Глава 1. Основные положения термодинамики	33
§ 1.1. Термодинамические величины	33
§ 1.2. Термодинамические процессы. Энтропия. Второй закон термодинамики	34
§ 1.3. Первый, второй и обобщенный законы термодинамики. Энергия Гиббса	38
§ 1.4. Изобарный потенциал образования	40
§ 1.5. Энтальпия. Тепловой эффект. Нулевой закон термодинамики. Закон Гесса. Термохимия	41
§ 1.6. Влияние температуры на энергию Гиббса. Уравнение Гиббса—Гельмгольца	43
§ 1.7. Химический потенциал. Уравнение Гиббса—Дюгема	43
§ 1.8. Термодинамика химического равновесия	44
§ 1.9. Уравнение изотермы. Закон действующих масс	46
§ 1.10. Влияние температуры на химическое равновесие	47
§ 1.11. Термодинамика идеальных смесей	47
Контрольные вопросы и задачи	49
Глава 2. Начала термодинамики	51
§ 2.1. Термодинамическая система и окружающая среда	51
§ 2.2. Состояние системы. Термодинамические величины. Экстенсивные и интенсивные свойства	52
§ 2.3. Термодинамические процессы, самопроизвольные и несамопроизвольные, равновесные и неравновесные	54
§ 2.4. Внутренняя энергия	58
§ 2.5. Энтальпия	59
§ 2.6. Теплота и работа	60

§ 2.7. Нулевое начало термодинамики. Тепловое равновесие	61
§ 2.8. Первое начало термодинамики	62
§ 2.9. Применение первого начала термодинамики для изобарного и изохорного процесса	63
§ 2.10. Тепловые эффекты. Стандартное состояние. Закон Гесса	65
§ 2.11. Применение закона Гесса к расчету тепловых эффектов	68
§ 2.12. Методы расчета теплового эффекта химических реакций с использованием стандартных теплот образования и сгорания	71
§ 2.13. Теплоемкость	74
§ 2.14. Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры. Уравнение Кирхгофа	75
Контрольные вопросы и задачи	78
Глава 3. Энтропия. Термодинамические потенциалы	81
§ 3.1. Энтропия	81
§ 3.2. Закон возрастания энтропии (второй закон термодинамики)	83
§ 3.3. Третий закон термодинамики	86
§ 3.4. Расчет изменений энтропии	87
§ 3.5. Фундаментальное уравнение для закрытых систем	92
§ 3.6. Термодинамические потенциалы	92
§ 3.7. Термодинамические потенциалы и работа	95
§ 3.8. Энтропия как мера связанной энергии	96
§ 3.9. Термодинамические потенциалы и их частные производные	97
§ 3.10. Химический потенциал. Уравнение Гиббса—Дюгема	99
§ 3.11. Зависимость изобарного потенциала от температуры. Уравнение Гиббса—Гельмгольца	100
§ 3.12. Химический потенциал идеального газа	101
§ 3.13. Фугитивность и активность	102
Контрольные вопросы и задачи	105
Глава 4. Растворы неэлектролитов	106
§ 4.1. Общая характеристика растворов	106
§ 4.2. Способы выражения концентрации растворов	107
§ 4.3. Термодинамика идеальных газовых смесей	108
§ 4.4. Идеальные растворы. Давление пара идеального раствора. Закон Рауля	110
§ 4.5. Термодинамика идеальных растворов	112
§ 4.6. Давление пара неидеальных растворов. Закон Генри	114
§ 4.7. Активность. Коэффициент активности	115
Контрольные вопросы и задачи	116

Глава 5. Термодинамика химического равновесия	117
§ 5.1. Условие химического равновесия	117
§ 5.2. Закон действующих масс. Константа равновесия	119
§ 5.3. Равновесие простых газовых реакций	121
§ 5.4. Равновесие реакций в растворах	124
§ 5.5. Уравнение изотермы химической реакции	125
§ 5.6. Стандартный потенциал образования	127
§ 5.7. Влияние внешних условий на равновесие	129
§ 5.8. Уравнение изобары и изохоры	131
§ 5.9. Расчет теоретического выхода продукта реакции	133
§ 5.10. Термодинамика неравновесных процессов	137
Контрольные вопросы и задачи	140

РАЗДЕЛ 2. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Глава 6. Равновесие фаз. Однокомпонентные системы	143
§ 6.1. Условия фазового равновесия. Правило фаз Гиббса	143
§ 6.2. Обоснование условий фазового равновесия	144
§ 6.3. Обоснование правила фаз Гиббса	145
§ 6.4. Фазовые переходы. Существование фаз	148
§ 6.5. Уравнение Клапейрона	151
§ 6.6. Вывод уравнения Клапейрона	151
§ 6.7. Уравнение Клапейрона–Клаузиуса	153
§ 6.8. Интегрирование уравнения Клапейрона–Клаузиуса	153
§ 6.9. Диаграмма состояния	155
§ 6.10. Диаграмма состояния воды	156
Контрольные вопросы и задачи	158
Глава 7. Бинарные системы. Коллигативные свойства	159
§ 7.1. Диффузия. Закон Фика	159
§ 7.2. Осмос и осмотическое давление. Закон Вант-Гоффа	160
§ 7.3. Понижение температуры замерзания	164
§ 7.4. Повышение температуры кипения раствора твердого нелетучего вещества в жидкости	165
§ 7.5. Определение молярной массы растворенного вещества криоскопическим, эбулиоскопическим и осмотическим методами	167
Контрольные вопросы и задачи	169
Глава 8. Бинарные системы. Фазовые равновесия.	
Многокомпонентные системы	170
§ 8.1. Общие положения	170
§ 8.2. Значение фазовых диаграмм для фармации	171
§ 8.3. Анализ диаграмм состояния	172

§ 8.4. Равновесия кристалл — жидкий раствор. Классификация	172
§ 8.5. Диаграмма состояния системы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и взаимной нерастворимостью в твердом состоянии	173
§ 8.6. Феноменологическое описание процесса кристаллизации системы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и взаимной нерастворимостью в твердом состоянии	176
§ 8.7. Диаграмма состояния системы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и ограниченной растворимостью в твердом состоянии	179
§ 8.8. Феноменологическое описание процесса кристаллизации	181
§ 8.9. Диаграмма состояния системы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком состоянии, которые в твердом состоянии образуют химические соединения, плавящиеся конгруэнтно	183
§ 8.10. Диаграмма состояния системы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и твердом состояниях	185
§ 8.11. Кристаллизация раствора из компонентов, неограниченно растворимых друг в друге в жидком и твердом виде	187
§ 8.12. Равновесие жидкость—жидкость. Ограниченно растворимые жидкости	188
§ 8.13. Равновесие жидкость—пар. Взаимно растворимые жидкости	192
§ 8.14. Диаграмма кипения взаимно растворимых жидкостей	194
§ 8.15. Испарение взаимно растворимых жидкостей	196
§ 8.16. p — X -диаграмма взаимно растворимых жидкостей	197
§ 8.17. Жидкости с отклонениями от закона Рауля. Второй закон Гиббса—Коновалова. Закон Вревского	198
§ 8.18. Равновесие жидкость—пар. Взаимно несмешивающиеся жидкости	201
Контрольные вопросы и задачи	203
Глава 9. Многокомпонентные системы. Закон распределения	204
§ 9.1. Закон распределения	204
§ 9.2. Диаграмма состояния трехкомпонентных систем	206
§ 9.3. Диаграмма состояния трехкомпонентной жидкой смеси	209
Контрольные вопросы и задачи	211
Глава 10. Методы анализа и разделения	212
§ 10.1. Термический анализ	212
§ 10.2. Дифференциальный термический анализ	216
§ 10.3. Некоторые методы очистки веществ	218

§ 10.4. Разделение неограниченно растворимых жидкостей методом простой перегонки	220
§ 10.5. Разделение неограниченно растворимых жидкостей методом фракционной перегонки. Ректификация	222
§ 10.6. Методы разделения азеотропных смесей	226
§ 10.7. Экстракция	227
§ 10.8. Экстракция типа твердое тело — жидкость	230
Контрольные вопросы и задачи	232

РАЗДЕЛ 3. ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Глава 11. Растворы электролитов и ионные равновесия.

Слабые электролиты	235
§ 11.1. Растворы электролитов	235
§ 11.2. Равновесие электролитической диссоциации в растворе	236
§ 11.3. Кислотно-основное равновесие	238
§ 11.4. Термодинамическая константа диссоциации. Активность. Коэффициент активности. Ионная сила раствора	244
§ 11.5. Гидролиз. Расчет pH гидролизovaných растворов	246
§ 11.6. Буферные растворы. Расчет pH буферных растворов	250
Контрольные вопросы и задачи	254

Глава 12. Сильные электролиты. Растворы электролитов

и ионные равновесия	255
§ 12.1. Причины электролитической диссоциации	255
§ 12.2. Активности электролитов	258
§ 12.3. Особенности свойств сильных электролитов. Теория Дебая—Хюккеля	259
§ 12.4. Основные понятия теории ассоциации	261
§ 12.5. Понятие сольватации ионов	262
Контрольные вопросы и задачи	263

Глава 13. Равновесные электродные процессы

§ 13.1. Общие положения	265
§ 13.2. Феноменология возникновения электродного потенциала	265
§ 13.3. Электродные потенциалы	267
§ 13.4. Гальванические элементы. Электродвижущая сила. Измерение электродвижущей силы	269
§ 13.5. Диффузионный потенциал	273

§ 13.6. Способы обозначений для гальванических элементов	274
§ 13.7. Термодинамика гальванического элемента. Уравнение Нернста	275
§ 13.8. Основное уравнение потенциала электрода	276
§ 13.9. Экспериментальное определение электродных потенциалов. Стандартный водородный электрод	277
§ 13.10. Обратимые и необратимые электроды. Классификация обратимых электродов	280
§ 13.11. Потенциометрическое определение физико-химических величин	290
§ 13.12. Потенциометрия	295
§ 13.13. Современные химические источники тока	301
Контрольные вопросы и задачи	305
Глава 14. Неравновесные электродные процессы. Электролиз.	
Полярография. Амперометрическое титрование	306
§ 14.1. Неравновесные электродные процессы	306
§ 14.2. Электролиз	306
§ 14.3. Законы Фарадея. Электрохимические эквиваленты. Выход вещества по току	308
§ 14.4. Скорость электрохимических процессов	309
§ 14.5. Кулонометрия	309
§ 14.6. Потенциал разложения и перенапряжение	312
§ 14.7. Электродная поляризация	314
§ 14.8. Полярография	317
§ 14.9. Амперометрическое титрование	319
§ 14.10. Электрохимическая коррозия металлов	324
Контрольные вопросы и задачи	325
Глава 15. Электрическая проводимость растворов	326
§ 15.1. Движение ионов в электрическом поле. Удельная электрическая и молярная (эквивалентная) проводимость растворов электролитов. Закон Кольрауша	326
§ 15.2. Влияние разбавления на удельную проводимость растворов электролитов	333
§ 15.3. Числа переноса	335
§ 15.4. Измерение электрической проводимости растворов электролитов	337
§ 15.5. Кондуктометрия	338
§ 15.6. Кондуктометрическое титрование	341
Контрольные вопросы и задачи	344

РАЗДЕЛ 4. ВВЕДЕНИЕ В СПЕКТРОСКОПИЮ

Глава 16. Элементы квантовой химии	347
§ 16.1. Основные понятия квантовой механики	347
§ 16.2. Квантово-механическое объяснение строения атома	349
§ 16.3. Атомные уровни энергии	352
§ 16.4. Связь строения атома с периодической системой Д.И. Менделеева	354
§ 16.5. Энергия ионизации атомов и сродство к электрону	355
§ 16.6. Химическая связь и ее параметры	355
§ 16.7. Межмолекулярные взаимодействия. Силы Ван-дер-Ваальса. Водородная связь	360
§ 16.8. Электронные термы молекулы	363
Контрольные вопросы и задачи	366
Глава 17. Взаимодействие электромагнитного излучения с веществом	367
§ 17.1. Электромагнитное излучение	367
§ 17.2. Электрон. Электронография. Электронная микроскопия	370
§ 17.3. Молекулярная спектроскопия	379
§ 17.4. Вращательные спектры двухатомных молекул	380
§ 17.5. Колебательные спектры двухатомных молекул	382
§ 17.6. Колебательно-вращательный спектр	387
§ 17.7. Колебательный спектр конденсированных сред	391
§ 17.8. Спектроскопия комбинационного рассеяния	392
§ 17.9. Электронные спектры	393
§ 17.10. Дипольный момент	396
§ 17.11. Диэлектрическая проницаемость	396
§ 17.12. Поляризация	398
§ 17.13. Явление преломления света. Показатель преломления	399
§ 17.14. Оптическая активность веществ и поляризация света	404
§ 17.15. Поляриметрия	407
§ 17.16. Радиоспектроскопия, электронный парамагнитный резонанс и ядерно-магнитный резонанс	408
Контрольные вопросы и задачи	414
Глава 18. Элементы статистической термодинамики и современных методов расчета термодинамических величин	416
§ 18.1. Микроскопическое описание состояния методом классической механики	416
§ 18.2. Микроскопическое описание состояния в квантовой статистике	417
§ 18.3. Микроканоническое и каноническое среднее	418

§ 18.4. Связь энтропии и статистического веса	419
§ 18.5. Каноническое распределение Гиббса	420
§ 18.6. Статистическое определение свободной энергии	421
Контрольные вопросы и задачи	424

РАЗДЕЛ 5. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Глава 19. Кинетика химических реакций	427
§ 19.1. Основные принципы и уравнения формальной кинетики . . .	427
§ 19.2. Скорость химической реакции	428
§ 19.3. Кинетическое уравнение	429
§ 19.4. Кинетика реакций в статических условиях	430
§ 19.5. Методы определения порядка химических реакций	433
§ 19.6. Сложные реакции	436
§ 19.7. Цепные реакции	441
§ 19.8. Фотохимические реакции	445
§ 19.9. Принцип детального равновесия	448
§ 19.10. Кинетика гетерогенных процессов	449
§ 19.11. Влияние температуры на скорость реакции	452
§ 19.12. Молекулярная кинетика. Теория активных столкновений . . .	456
§ 19.13. Молекулярная кинетика. Теория активированного комплекса	458
§ 19.14. Влияние растворителя на кинетику химической реакции.	462
§ 19.15. Влияние ионной силы на скорость реакции	464
Контрольные вопросы и задачи	468
Глава 20. Катализ	469
§ 20.1. Общие положения и закономерности катализа	469
§ 20.2. Гомогенный катализ	472
§ 20.3. Кислотный и основной катализ	474
§ 20.4. Гомогенно-каталитические реакции, катализируемые комплексными соединениями	475
§ 20.5. Ферментативный катализ	476
§ 20.6. Гетерогенный катализ	480
Контрольные вопросы и задачи	483

РАЗДЕЛ 6. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Глава 21. Термодинамика поверхностных явлений	487
§ 21.1. Поверхностная энергия Гиббса. Поверхностное натяжение . . .	487
§ 21.2. Факторы, влияющие на поверхностное натяжение	491

§ 21.3. Поверхностно-активные и поверхностно-инактивные вещества. Адсорбция	495
§ 21.4. Фундаментальное адсорбционное уравнение Гиббса	499
§ 21.5. Смачивание. Инверсия смачивания. Растекание. Поверхностные пленки	501
§ 21.6. Когезия. Адгезия. Флотация	515
§ 21.7. Методы определения поверхностного натяжения	520
Контрольные вопросы и задачи	523
Глава 22. Адсорбция	525
§ 22.1. Сорбция. Виды адсорбции	525
§ 22.2. Поверхностная активность. Правило Дюкло—Траубе	528
§ 22.3. Адсорбция на границе раздела жидкость—газ. Анализ изотермы адсорбции Ленгмюра. Определение размеров молекул поверхностно-активных веществ	532
§ 22.4. Адсорбция на твердой поверхности. Теории адсорбции	534
§ 22.5. Закономерности адсорбции на твердых адсорбентах. Особенности адсорбции на пористых адсорбентах	545
§ 22.6. Адсорбция электролитов. Образование двойного электрического слоя. Ионный обмен	550
Контрольные вопросы и задачи	559
Глава 23. Хроматография	561
§ 23.1. Сущность и классификация хроматографии	561
§ 23.2. Основные хроматографические параметры	564
§ 23.3. Теоретические основы хроматографии	566
§ 23.4. Анализ и методы расчета хроматограмм	569
§ 23.5. Плоскостная, ионообменная и гель-хроматография	570
Контрольные вопросы и задачи	578
 РАЗДЕЛ 7. КОЛЛОИДНОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ	
Глава 24. Природа и классификация дисперсных систем	581
§ 24.1. Историческое развитие науки о коллоидах	581
§ 24.2. Классификация по размеру частиц (дисперсности)	583
§ 24.3. Классификация по агрегатному состоянию фаз	585
§ 24.4. Классификация по отсутствию или наличию взаимодействия между частицами дисперсной фазы	587
§ 24.5. Классификация по степени взаимодействия дисперсной фазы с дисперсионной средой	588

§ 24.6. Растворы высокомолекулярных соединений	589
Контрольные вопросы и задачи	590
Глава 25. Молекулярно-кинетические свойства коллоидных систем	591
§ 25.1. Броуновское движение	591
§ 25.2. Диффузия	593
§ 25.3. Осмотическое давление	596
§ 25.4. Седиментация в дисперсных системах и седиментационный анализ	599
Контрольные вопросы и задачи	607
Глава 26. Оптические свойства дисперсных систем	609
§ 26.1. Особенности оптических свойств дисперсных систем	609
§ 26.2. Рассеяние света	609
§ 26.3. Поглощение света	613
§ 26.4. Оптическая анизотропия	615
§ 26.5. Оптические методы анализа дисперсности	615
Контрольные вопросы и задачи	622
Глава 27. Электрический заряд коллоидных частиц. Электрокинетические явления	623
§ 27.1. Теории строения двойного электрического слоя. Потенциалы двойного электрического слоя	623
§ 27.2. Влияние электролитов на строение двойного электрического слоя	628
§ 27.3. Строение коллоидных частиц лиофобных зольей	632
§ 27.4. Электрокинетические явления	635
§ 27.5. Разделение методом электрофореза	644
Контрольные вопросы и задачи	647
Глава 28. Методы получения и очистки коллоидных растворов	649
§ 28.1. Конденсационные методы получения коллоидных систем	649
§ 28.2. Получение коллоидных систем методами диспергирования	654
§ 28.3. Методы очистки коллоидных растворов	663
§ 28.4. Некоторые свойства мембран для диализа и ультрафильтрации	669
Контрольные вопросы и задачи	670
Глава 29. Устойчивость и коагуляция коллоидных систем	672
§ 29.1. Леофильные и леофобные дисперсные системы. Виды устойчивости	672
§ 29.2. Агрегация и устойчивость гидрофобных зольей	674
§ 29.3. Факторы агрегативной устойчивости дисперсных систем	675

§ 29.4. Теории устойчивости и коагуляции	677
§ 29.5. Скорость коагуляции	684
§ 29.6. Закономерности коагуляции гидрофобных золей под действием электролитов	687
§ 29.7. Коллоидная защита. Флокуляция	697
Контрольные вопросы и задачи	701
Глава 30. Классы микрогетерогенных систем	703
§ 30.1. Аэрозоли и порошки	703
§ 30.2. Суспензии	710
§ 30.3. Эмульсии	713
§ 30.4. Пены	726
§ 30.5. Коллоидная химия и экологические проблемы фармации	729
Контрольные вопросы и задачи	733
Глава 31. Поверхностно-активные вещества. Коллоидные системы, образованные поверхностно-активными веществами	735
§ 31.1. Классификация и общая характеристика поверхностно-активных веществ	735
§ 31.2. Гидрофильно-липофильный баланс поверхностно-активных веществ. Число гидрофильно- липофильного баланса	738
§ 31.3. Мицеллярные растворы поверхностно-активных веществ. Критическая концентрация мицеллообразования. Солобилизация	740
§ 31.4. Применение поверхностно-активных веществ в фармации	749
Контрольные вопросы и задачи	750
 РАЗДЕЛ 8. ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И ИХ РАСТВОРЫ	
Глава 32. Получение и свойства высокомолекулярных соединений	753
§ 32.1. Классификация высокомолекулярных соединений. Структура, форма и гибкость макромолекул	753
§ 32.2. Фазовые состояния высокомолекулярных соединений	757
§ 32.3. Взаимодействие высокомолекулярных соединений с растворителем. Набухание	760
§ 32.4. Свойства растворов высокомолекулярных соединений	764
§ 32.5. Полиэлектролиты	766

§ 32.6. Осмотическое давление растворов высокомолекулярных соединений (молекулярных коллоидов). Мембранное равновесие Доннана	769
§ 32.7. Гели и студни	774
Контрольные вопросы и задачи	780

РАЗДЕЛ 9. РЕОЛОГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Глава 33. Структурно-механические свойства и реологический метод исследования дисперсных систем	783
§ 33.1. Реологические свойства коллоидных систем. Ньютоновские жидкости	783
§ 33.2. Аномалия вязкости. Неньютоновские жидкости и структурированные системы	789
§ 33.3. Методы определения вязкости	793
§ 33.4. Вязкость растворов высокомолекулярных соединений	795
§ 33.5. Определение молекулярной массы высокомолекулярных соединений вискозиметрическим методом	796
Контрольные вопросы и задачи	798
Литература	800
Предметный указатель	806

Раздел 1

ТЕРМОДИНАМИКА

Глава 1

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ

Термодинамика представляет собой раздел физики, изучающий наиболее общие свойства макроскопических систем¹, находящихся в состоянии термодинамического равновесия, и процессы перехода между этими состояниями.

Раздел физической химии, применяющий законы термодинамики для описания физико-химических систем, называется *химической термодинамикой*.

Химическая термодинамика наиболее мощное средство физической химии; она устанавливает точные связи между измеряемыми в опыте величинами, позволяет, не прибегая к опыту, путем инженерных расчетов, предсказывать возможность и направление того или иного химического процесса.

Прежде чем детально рассматривать законы термодинамики, коротко остановимся на основных понятиях, используемых в термодинамике.

§ 1.1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ

Состояние системы описывается термодинамическими величинами, имеющими в каждом конкретном состоянии конкретные значения.

Различают *интенсивные* и *экстенсивные* термодинамические величины. Интенсивные величины не зависят от размеров системы. Это, например, температура и давление. Экстенсивные термодинамические величины пропорциональны размеру системы. К ним, например, относятся масса и объем.

Чтобы определить эти величины более точно, вообразим, что мы разделили находящуюся в равновесии однородную макроскопическую систему (рис. 1.1) на две части (например, с помощью перегородки). Предположим, что некоторая термодинамическая величина u , характеризующая

¹ То есть систем, которые велики по сравнению с атомными размерами и образованы огромным числом молекул.

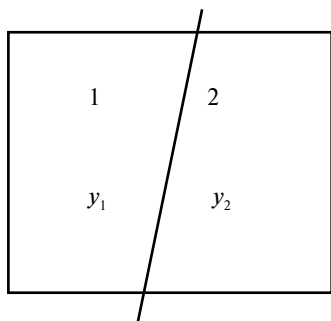


Рис. 1.1. Разделение однородной системы на две подсистемы 1 и 2

всю систему, принимает для подсистем 1 и 2 значения y_1 и y_2 . Тогда термодинамическая величина называется интенсивной, если $y = y_1 = y_2$, и экстенсивной, если $y = y_1 + y_2$.

Например, давление в системе является интенсивной термодинамической величиной, так как обе части разделенной системы имеют то же давление, что и до разделения. При этом объем системы, так же как и масса, является экстенсивной величиной, значение этих величин складывается из значений отдельных частей.

Термодинамические величины включают термодинамические параметры и термодинамические функции.

Термодинамические параметры определяют состояние системы, и их можно непосредственно измерить в эксперименте (например, температуру, давление, объем, массу).

Термодинамические функции являются функциями термодинамических параметров. Они отражают состояние системы или процесса, протекающего в системе. Первые носят название функций состояния, а вторые — функций процесса. *Функции состояния* зависят только от состояния системы и не зависят от того, каким образом система оказалась в данном состоянии. *Функция состояния* — это своего рода «тень» от системы, которая изменяется или сохраняется вместе с системой. «Теней» у системы может быть много. Как тело одновременно отбрасывает несколько теней (на пол, стены, потолок и т.д.), так одновременно несколько функций состояния характеризуют каждую систему. Для описания системы в каждом конкретном состоянии пользуются той функцией, которая проще отражает выбранные для анализа состояния или процесс.

§ 1.2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ. ЭНТРОПИЯ. ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Если хотя бы одна термодинамическая величина во времени изменяется, то в системе протекает *процесс*. Процессы в термодинамике разделяют на:

- ▶ *обратимые и необратимые;*
- ▶ *равновесные и неравновесные;*
- ▶ *самопроизвольные и несамопроизвольные.*

Термодинамическая обратимость отличается от химической обратимости. Химическая обратимость указывает направление процесса, а термодинамическая — на то, как протекает процесс. Оценить, «как протекает процесс», помогает функция состояния, называемая энтропией. Она обозначается символом S , является мерой неупорядоченности и **в изолированной системе не может убывать**, то есть

$$\Delta S \geq 0. \quad (1.1)$$

Уравнение (1.1) выражает *второй закон* термодинамики (закон возрастания энтропии) и позволяет корректно разделить процессы на обратимые и необратимые. Если в результате процесса энтропия возрастает ($\Delta S > 0$), *процесс называется необратимым*, а если энтропия остается постоянной ($\Delta S = 0$), *процесс является обратимым*. При обратимом процессе от системы можно получить *максимальное количество энергии* и его направление можно изменить, изменив на бесконечно малую какой-либо параметр, определяющий состояние системы. Обратимым процессом, в частности, является равновесный процесс. *Равновесным процессом* называется процесс, протекающий через бесконечное множество равновесных состояний, то есть состояний, в которых система может находиться бесконечно долго. Если процесс включает хотя бы одно неравновесное состояние, процесс называется *неравновесным*. Равновесный процесс является идеальным процессом и протекает бесконечно долго; на практике к нему можно только приблизиться.

В изолированной системе могут протекать только процессы, не требующие внешних воздействий. Такие процессы называют *самопроизвольными*¹. Самопроизвольные процессы рассматривают в термодинамике как ряд непрерывных переходов из состояний менее вероятных в состояния более вероятные; они протекают до тех пор, пока не будет достигнуто наиболее вероятное для данных условий состояние. Вероятность состояния оценивается *термодинамической вероятностью* $\Delta\Gamma$, представляющей собой число микросостояний, способных реализовать данное состояние.

Чтобы пояснить смысл термодинамической вероятности, рассмотрим, как могут распределиться молекулы двух газов 1 и 2 между двумя половинами сосуда. Для такой системы возможны четыре *способа*

¹ Процессы, протекающие под влиянием внешних воздействий, называют *несамопроизвольными*.

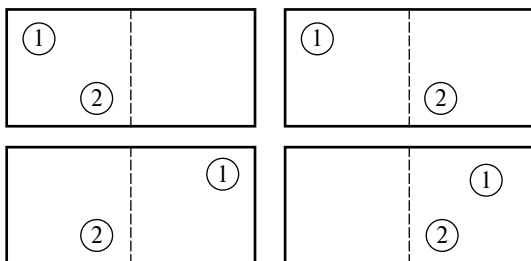


Рис. 1.2. Четыре различных способа, которыми две молекулы могут быть распределены между двумя половинами сосуда

распределения молекул, они показаны на рис. 1.2, и три *состояния*. Первое состояние — обе молекулы слева; второе — обе молекулы справа; третье — в каждой из частей по одной молекуле. Для первого и второго состояния возможен только один способ реализации, а для третьего возможны два. Первый способ: когда молекула 1 слева, а 2 — справа; второй способ: когда молекула 1 справа, а 2 — слева. Вероятность первых двух состояний равна $1/4$, а третьего — $2/4$, поэтому система будет, скорее всего, стремиться в третье состояние.

В термодинамике каждый способ реализации состояния получил название микросостояния, а число микросостояний, с помощью которых можно реализовать данное состояние, называют *термодинамической вероятностью* $\Delta\Gamma$.

Самопроизвольный процесс ведет к состоянию с наибольшей термодинамической вероятностью.

Логарифм от термодинамической вероятности получил название энтропии S :

$$S = k_B \ln \Delta\Gamma. \quad (1.2)$$

Отсюда следует, что самопроизвольные процессы в изолированной системе протекают до тех пор, пока не будет достигнуто максимальное для данных условий значение энтропии.

Постоянная Больцмана k_B введена в (1.2) для того, чтобы энтропию можно было измерять в энергетических единицах, например в Дж/моль.

Кроме направления самопроизвольного процесса, определение энтропии (1.2), сформулированное Больцманом, свидетельствует, что энтропия является мерой неупорядоченности системы. Чтобы убедиться в этом, достаточно сравнить идеальный и дефектный кристалл

при абсолютном нуле. Состояние идеального кристалла может быть реализовано только одним способом, и его $\Delta G = 1$, а $S = 0$. Состояние дефектного кристалла можно реализовать уже многими способами. Например, кристалл с одной вакансией реализуется столько-ми способами, сколько атомов в кристалле. Очевидно, что кристалл с двумя вакансиями может быть реализован еще большим числом способов, его термодинамическая вероятность и энтропия еще больше.

Для определения возможности процесса вычисляют изменение энтропии ΔS , приносимое процессом. Энтропия является функцией состояния, а изменение функции состояния численно равно разности между значениями функции состояния в конечном и исходном состояниях. Именно поэтому

$$\Delta S = S_{\text{кон}} - S_{\text{исх}}, \quad (1.3)$$

где $S_{\text{кон}}$ и $S_{\text{исх}}$ — значения энтропии в конечном и исходном состояниях соответственно.

Значения энтропии $S_{\text{кон}}$ и $S_{\text{исх}}$ рассчитывают, используя свойство аддитивности энтропии: энтропия системы равна сумме значений энтропии составляющих. Энтропию составляющих находят в таблицах термодинамических величин, которые составлены для стандартных состояний. Стандартное состояние обозначают надстрочным индексом «⁰». Например, S^0 означает энтропию системы, находящейся в стандартном состоянии.

За стандартное состояние для газа приняли газ, обладающий свойствами идеального газа при давлении 1 атм ($1,013 \cdot 10^5$ Па); для твердого вещества — характерное кристаллическое состояние при 1 атм. За стандартное состояние для растворенного вещества приняли раствор, который обладает свойствами идеального раствора при единичной концентрации.

Когда вещества в стандартных состояниях превращаются в продукты реакции, находящиеся также в стандартных состояниях, изменения термодинамических величин также помечают надстрочным символом «⁰», например ΔS^0 .

Температуру стандартного состояния указывают особо, подстрочным символом, например, ΔS_{298}^0 означает стандартное изменение энтропии при базисной температуре $T = 298$ К.

§ 1.3. ПЕРВЫЙ, ВТОРОЙ И ОБОБЩЕННЫЙ ЗАКОНЫ ТЕРМОДИНАМИКИ. ЭНЕРГИЯ ГИББСА

В предыдущем разделе мы установили, что самопроизвольные процессы ведут к увеличению энтропии (беспорядка). Однако жизненный опыт демонстрирует обратные примеры. Например, вода при нуле градусов Цельсия самопроизвольно превращается в лед, в котором упорядоченности структуры очевидно больше, чем в воде. Для того чтобы разрешить кажущееся противоречие, нужно обратить внимание на то, что система вода—лед может обмениваться энергией с окружающей средой, а сформулированный ранее вывод относится к системам, в которых такой обмен не предусмотрен. Если же в системе возможен обмен энергией с окружающей средой, такие системы называются закрытыми¹, то есть микросостояния, по которым осуществляется переход к равновесию энергетически неэквивалентны. Следовательно, для вычисления вероятности нахождения системы в том или ином микросостоянии нельзя использовать чисто статистические методы, применяемые для вычисления энтропии в изолированной системе. В связи с этим для закрытых систем второй закон термодинамики принимает вид:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}, \quad (1.4)$$

где dS — элементарное изменение энтропии системы; δQ — количества теплоты, сообщенное системе; T — абсолютная температура.

Элементарное изменение энтропии системы dS не может быть меньше приведенного количества теплоты ($\delta Q/T$), сообщенного системе.

Теплота δQ является формой передачи энергии. Принято считать ее положительной, если она увеличивает энергию системы, и отрицательной — если уменьшает. При превращении воды в лед теплота выделяется, следовательно, она отрицательна, а это согласно (1.4) означает возможность уменьшения энтропии при самопроизвольном процессе.

¹ Закрытой системой называется система, окруженная замкнутой оболочкой, через которую невозможно обмениваться с окружающей средой только веществом.

Первый закон термодинамики (закон сохранения энергии) гласит: **энергия не возникает из ниоткуда и не исчезает в никуда.**

Для закрытой системы его можно представить формулировкой: **тепло, сообщаемое системе δQ , расходуется на увеличение внутренней энергии dU и работу δW , совершаемую системой.**

$$\delta Q = dU + \delta W. \quad (1.5)$$

Если особо не оговаривается, то под работой в термодинамике понимают механическую работу, то есть работу расширения или сжатия:

$$\delta W = pdV. \quad (1.6)$$

С учетом этого при подстановке (1.4) в (1.5) получаем аналитическое выражение объединенного закона термодинамики:

$$dU + pdV - TdS \leq 0, \quad (1.7)$$

позволяющего предсказывать возможность протекания самопроизвольного процесса в закрытой системе.

Обычно в лабораториях химические реакции проводят в открытых сосудах, то есть при постоянном атмосферном давлении и комнатной температуре. В этих условиях неравенство (1.7) можно представить в виде дифференциала функции G :

$$G = U + pV - TS, \quad (1.8)$$

то есть

$$d(G)_{T,p} = (dU + pdV) - TdS < 0. \quad (1.9)$$

Функция G получила название *энергии Гиббса* (изобарно-изотермический, или просто изобарный потенциал)¹.

Энергия Гиббса является критерием возможности, направления и предела протекания процесса в изобарно-изотермических условиях. Неравенство (1.9) позволяет утверждать, что **в самопроизвольном процессе при постоянной температуре и постоянном давлении энергия Гиббса уменьшается. Процесс идет до тех пор, пока не будет достигнуто минимальное для этих условий значение энергии Гиббса.**

¹ Энергию Гиббса часто называют просто потенциалом, имея в виду узкий смысл данного термина.

Неравенство (1.9) свидетельствует, что самопроизвольному процессу способствует не только увеличение энтропии, но и уменьшение энергии системы. Принято говорить, что энергия Гиббса содержит две составляющие: энергетическую и энтропийную, которые в зависимости от условий оправляют направление процесса. В подавляющем большинстве химических реакций с неорганическими веществами превалирует энергетическая составляющая: самопроизвольно идут реакции, в которых выделяется энергия; в реакциях с органическими веществами достаточно часто направление реакции определяется энтропийной составляющей и самопроизвольные реакции идут с поглощением энергии.

Соотношение между составляющими энергии Гиббса может изменяться с изменением температуры, а это означает, что, изменяя температуру, в принципе мы можем изменять направление химической реакции. При одной температуре реакция может идти справа налево, а при другой та же реакция может пойти слева направо. Однако **важно еще раз отметить, что судить о направлении процесса по убыли энергии Гиббса возможно только тогда, когда в системе сохраняются постоянными температура и давление.**

§ 1.4. ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ОБРАЗОВАНИЯ

Самопроизвольный процесс всегда идет в сторону уменьшения энергии Гиббса G . Минимуму энергии Гиббса соответствует состояние равновесия. Изменение ΔG является количественной мерой, определяющей возможность перехода системы из одного состояния в другое. Если ΔG двух состояний равно нулю, то такие состояния могут сосуществовать без изменений и, следовательно, находиться в равновесии.

Чтобы получить изменения изобарного потенциала ΔG , происходящего в химической реакции, пользуются таблицами изобарных потенциалов образования $\Delta G_{f,i}^0$.

Изобарным потенциалом образования химического вещества называется изменение изобарного потенциала для реакции, в которой вещество в его стандартном состоянии образуется из простых веществ, взятых в стандартных состояниях.

В этом случае стандартное изменение изобарного потенциала любой химической реакции вида

$$v_1 A_1 + v_2 A_2 = v_3 A_3 + v_4 A_4 \quad (1.10)$$

можно представить как разность сумм потенциалов образования продуктов реакции и исходных веществ, умноженных на соответствующие стехиометрические коэффициенты ν_i :

$$\Delta G^0 = \sum \nu_i \cdot \Delta G_{f,i}^0 \Big|_{\text{прод}} - \sum \nu_i \cdot \Delta G_{f,i}^0 \Big|_{\text{исх}}. \quad (1.11)$$

§ 1.5. ЭНТАЛЬПИЯ. ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ. НУЛЕВОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ. ЗАКОН ГЕССА. ТЕРМОХИМИЯ

Энергетическую составляющую энергии Гиббса — энергию, выделяемую или поглощаемую в ходе реакции, протекающей при постоянном давлении, удобно оценивать с помощью функции состояния, называемой *энтальпией* (другое название — тепловая функция) H :

$$H = U + pV, \quad (1.12)$$

где U — внутренняя энергия; p — давление; V — объем.

Для процессов, протекающих при постоянном давлении, изменение энтальпии ΔH численно равно тепловому эффекту процесса.

Тепловым эффектом реакции называется наибольшее количество теплоты, которое выделяется или поглощается при необратимо протекающей реакции.

Тепловой эффект принимают положительным, если тепло в ходе процесса поглощается, и отрицательным — если тепло выделяется.

При определении теплового эффекта реакции соблюдают следующие условия.

1. Исходные вещества полностью превращают в продукты реакции.
2. Температуру всех участвующих в реакции веществ поддерживают постоянной.
3. В системе исключают все виды работ, кроме работы расширения (сжатия).
4. Реакцию проводят либо при постоянном давлении, либо при постоянном объеме.

Тепловой эффект, определенный при постоянном давлении, называют изобарным тепловым эффектом.

Изучением тепловых эффектов занимается термохимия, теоретической базой которой являются нулевой и первый законы термодинамики.

Нулевой закон: **если два тела находятся в тепловом равновесии, то их температуры равны.**

Первый закон термодинамики (закон сохранения энергии): **энергия не возникает из ничего и не исчезает в никуда, она лишь превращается из одной формы в другую.**

Одной из форм закона сохранения, записанной для теплоты, является закон Гесса: **тепловой эффект химической реакции зависит только от природы и состояния исходных веществ и продуктов реакции и не зависит от промежуточных химических превращений в системе.**

На практике пользуются следствиями из закона Гесса.

Первое следствие гласит:

тепловой эффект реакции при стандартных условиях равен разности между суммой теплот образования продуктов реакции и суммой теплот образования исходных веществ, умноженных на соответствующие стехиометрические коэффициенты (v_i):

$$\Delta H_{r298}^0 = \sum v_i \Delta H_{f298(\text{прод})}^0 - \sum v_i \Delta H_{f298(\text{исх})}^0, \quad (1.13)$$

где под *стандартной теплотой образования* (ΔH_{f298}^0) понимается стандартный тепловой эффект реакции образования 1 моля данного вещества из простых веществ при условии, что все участники реакции находятся в устойчивых агрегатных состояниях.

Стандартные теплоты образования *простых веществ* в устойчивых агрегатных состояниях *приняты за нуль*. Например, $\Delta H_{f298}^0(\text{O}_2) = 0$. Величины ΔH_{f298}^0 приведены в справочниках и могут принимать положительные и отрицательные значения.

Второе следствие гласит:

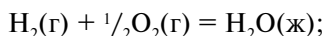
стандартный тепловой эффект реакции равен разности между суммой стандартных теплот сгорания исходных веществ и суммой теплот сгорания продуктов реакции, умноженных на соответствующие стехиометрические коэффициенты (v_i):

$$\Delta H_{r298}^0 = \sum (v_i \cdot \Delta H_{c298}^0)_{(\text{исх})} - \sum (v_i \cdot \Delta H_{c298}^0)_{(\text{прод})}, \quad (1.14)$$

где под *стандартной теплотой сгорания вещества* ΔH_{c298}^0 понимают стандартный тепловой эффект реакции сгорания в атмосфере кислорода при давлении 1 атм 1 моля вещества до оксидов в высшей степени окисления, при этом все участники реакции должны быть в устойчивых агрегатных состояниях.

Продуктами сгорания в этих условиях являются $\text{CO}_2(\text{г})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$, $\text{SO}_2(\text{г})$, $\text{N}_2(\text{г})$. Стандартные теплоты сгорания приведены в справочниках; они всегда отрицательны, так как при сгорании вещества выделяется теплота. Стандартные теплоты сгорания оксидов в высших степенях окисления в устойчивых состояниях *приняты за нуль*. Например, $\Delta H_{c298}^0 (\text{CO}_2) = 0$.

Химические реакции в термохимии описывают термохимическими уравнениями — уравнениями реакции, дополненными тепловым эффектом. Тепловой эффект реакции зависит от природы реагирующих веществ и их агрегатных состояний, поэтому в термохимических уравнениях символами (г), (ж), (т) обозначают состояния веществ. Например, термохимическое уравнение реакции образования воды имеет вид:



$$\Delta H = -284,2 \text{ кДж/моль.}$$

С термохимическими уравнениями можно проводить алгебраические действия. Тепловой эффект, указанный в уравнениях, характеризует не какое-либо отдельное вещество, а реакцию в целом.

Влияние температуры на тепловой эффект, как правило, несущественно. Если же возникает необходимость учесть его, пользуются законом Кирхгофа (гл. 2).

§ 1.6. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ЭНЕРГИЮ ГИББСА. УРАВНЕНИЕ ГИББСА–ГЕЛЬМГОЛЬЦА

Влияние температуры на энергию Гиббса выражают *уравнением Гиббса–Гельмгольца*:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (1.15)$$

где ΔG , ΔH , ΔS — изменения энергии Гиббса G , энтальпии H и энтропии S , связанные с данным процессом.

§ 1.7. ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ. УРАВНЕНИЕ ГИББСА–ДЮГЕМА

Для систем, содержащих более одного вещества, рассматривают энергию каждого компонента в отдельности. В связи с чем вводят понятие *химического потенциала* μ : **химическим потенциалом i -го вещества μ_i**

называется изменение энергии Гиббса при добавлении 1 моля этого вещества к бесконечно большому количеству вещества в системе.

Химический потенциал имеет то же самое значение и зависит от тех же параметров, что и G , но относится к одному молю вещества¹.

Химический потенциал и энергия Гиббса связаны между собой уравнением Гиббса–Дюгема:

$$G = \sum_{i=1}^k \mu_i \cdot n_i. \quad (1.16)$$

Оно представляет особый интерес, поскольку демонстрирует, что изобарный потенциал является суммой вкладов компонентов n_i , составляющих систему.

§ 1.8. ТЕРМОДИНАМИКА ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

Всякая химическая реакция протекает в двух направлениях: в прямом и обратном. Соотношение между этими направлениями зависит от глубины протекания реакции. Реакция, протекающая в смеси реагирующих друг с другом веществ, приводит к установлению состояния равновесия, в котором концентрации участников реакции больше уже не изменяются. Такое состояние называется *химическим равновесием*. Предметом термодинамики является изучение именно этого состояния.

Если температура и давление при протекании реакции не меняются, для описания равновесия используют изобарный потенциал. Изобарный потенциал реакционной смеси в любой момент протекания реакции описывается уравнением Гиббса–Дюгема (1.16), то есть

$$G = n_1\mu_1 + n_2\mu_2 + \dots = \sum_i n_i\mu_i, \quad (1.17)$$

где μ_i , n_i — химический потенциал и число молей вещества i при определенной глубине протекания реакции соответственно. Глубину протекания реакции оценивают степенью протекания ξ , которая учитывает изменение числа молей исходных веществ и продуктов реакции.

¹ Более точное определение химического потенциала звучит так: химическим потенциалом i -го вещества μ_i называется изменение термодинамического потенциала при добавлении 1 моля этого вещества к бесконечно большому количеству вещества в системе.

Если система первоначально содержала n_{i0} молей вещества, то число молей вещества в любой другой момент времени (n_i) можно выразить через степень протекания реакции ξ соотношением:

$$n_i = n_{i0} + \xi \nu_i. \quad (1.18)$$

Степень протекания реакции в начальный момент времени всегда равна нулю, а во всех других случаях она является числом положительным. Если в системе первоначально отсутствовали продукты реакции, то степень протекания есть просто число молей образовавшегося вещества, деленное на его стехиометрический коэффициент.

Если выразить изобарный потенциал системы через степень протекания, то получится:

$$G = n_{10}\mu_1 + n_{20}\mu_2 + \dots + (\nu_1\mu_1 + \nu_2\mu_2 + \dots)\xi = \sum_i n_{i0}\mu_i + \xi \sum_i \nu_i\mu_i. \quad (1.19)$$

Всякая реакция протекает до тех пор, пока не будет достигнут минимум энергии Гиббса. Минимум соответствует равновесие. Условие минимальности изобарного потенциала можно написать в виде равенства нулю производной от степени протекания реакции ΔG :

$$\Delta G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \sum_i \nu_i \mu_i = 0. \quad (1.20)$$

Величина ΔG представляет собой изменение изобарного потенциала при вступлении в реакцию 1 моля вещества со стехиометрическим коэффициентом, равным единице (или ν_i молей вещества со стехиометрическим коэффициентом ν_i). При этом предполагается, что превращение не сопровождается значительным изменением ни одной из концентраций¹.

Таким образом, **общее условие химического равновесия** имеет вид:

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0. \quad (1.21)$$

Общее условие применимо ко всем химическим реакциям независимо от того, включают ли они газы, жидкости, твердые вещества или растворы.

Состоянию химического равновесия соответствует, как правило, химическая смесь, содержащая как продукты реакции, так и исходные вещества. Другое дело, что если химические потенциалы продуктов

¹ Это возможно, если рассматривать бесконечно большое количество реакционной смеси.

реакции и исходных веществ сильно различаются, то обнаружить в равновесной смеси следы исходных веществ может оказаться весьма затруднительно. Следствием условия химического равновесия является закон действующих масс.

§ 1.9. УРАВНЕНИЕ ИЗОТЕРМЫ. ЗАКОН ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС

Текущее изменение изобарного потенциала ΔG_t в любой момент времени t находят из *уравнения изотермы*, которое для реакции (1.10) имеет вид:

$$\Delta G_t = RT \left[\ln \left(\frac{X_3^{v_3} \cdot X_4^{v_4}}{X_1^{v_1} \cdot X_2^{v_2}} \right) - \ln K_c \right], \quad (1.22)$$

где $X_i^{v'}$ — текущее значение i -го вещества, выраженное в мольных долях;

$$K_c = \frac{X_3^{v_3} \cdot X_4^{v_4}}{X_1^{v_1} \cdot X_2^{v_2}}, \quad (1.23)$$

где X_i^v — равновесное значение i -го вещества; K_c — константа равновесия.

Уравнение (1.23) является математическим выражением закона *действующих масс*: **нельзя изменить равновесную концентрацию одного из участников реакции, не изменив концентрации других.**

В стандартном состоянии концентрации участников реакции равны единицам, и (1.22) принимает вид:

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_c. \quad (1.24)$$

Константы равновесия реакций могут быть выражены через давления или через молярные концентрации. Однако даже для идеальных растворов такие константы будут зависеть от концентрации, поскольку мольные доли и молярные концентрации не пропорциональны друг другу. Пропорциональность достигается только в разбавленных растворах.

Уравнения (1.22)—(1.24) позволяют определить направление и предел протекания химической реакции, вычислить изменение термодинамического потенциала на любой стадии реакции. Достаточно подставить в эти уравнения текущее значение концентрации (или давления). Самопроизвольное протекание прямой химической реак-

ции требует отрицательного изменения изобарного потенциала ΔG . Более отрицательному значению ΔG соответствует большая глубина протекания реакции. При расчетах следует различать давления (концентрации), фигурирующие в уравнениях (1.22)—(1.23). В выражения констант равновесия входят равновесные концентрации (давления), а в уравнения изотермы — текущие.

§ 1.10. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Влияние температуры на химическое равновесие описывает *уравнение изобары*, которое принято записывать в виде:

$$\frac{d(\ln K_p)}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}. \quad (1.25)$$

Уравнение изобары можно проинтегрировать, если известна температурная зависимость теплового эффекта ΔH от температуры. В небольшом температурном интервале будет справедливым предположить, что тепловой эффект не зависит от температуры. Тогда

$$\ln K_p = \int \frac{\Delta H}{RT^2} dT = -\frac{\Delta H}{RT} + C. \quad (1.26)$$

Согласно уравнению (1.23) график зависимости $\ln K_p$ от $1/T$ имеет вид прямой линии с тангенсом угла наклона: $(-\Delta H/R)$. Постоянная интегрирования C определяется, если известна константа равновесия K_1 при какой-то температуре T_1 .

§ 1.11. ТЕРМОДИНАМИКА ИДЕАЛЬНЫХ СМЕСЕЙ

Газообразный раствор является газовой смесью. Идеальной газовой смесью называют смесь газов, в которой химический потенциал каждого компонента описывает уравнение:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i, \quad (1.27)$$

где $p_i = px_i$ — парциальное давление, то есть давление, оказываемое i -м компонентом; p — общее давление смеси; x_i — мольная доля

компонента i ; μ_i^0 — стандартный химический потенциал, то есть химический потенциал при стандартных условиях.

Изобарный потенциал газовой смеси равен сумме вкладов различных компонентов [см. уравнение (1.16)]:

$$G = \sum_{i=1}^k \mu_i \cdot n_i. \quad (1.28)$$

Воспользуемся этим уравнением для расчета термодинамических параметров смеси двух газов, каждый из которых до смешения находился при давлении в одну атмосферу.

Изобарный потенциал обоих газов до смешения равен:

$$G_{\text{нач}} = n_1 \mu_1^0 + n_2 \mu_2^0. \quad (1.29)$$

Изобарный потенциал после смешения (после открытия перегородки между газами) получится в результате подстановки (1.27) в (1.28):

$$G_{\text{кон}} = n_1 \mu_1^0 + n_2 \mu_2^0 + RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2). \quad (1.30)$$

Разность между (1.30) и (1.29) даст изобарный потенциал смешения $\Delta G_{\text{смеш}}$:

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{смеш}} &= G_{\text{кон}} - G_{\text{нач}} = RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) = \\ &= nRT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2), \end{aligned} \quad (1.31)$$

где $n = n_1 + n_2$.

Результат (1.31), где мольные доли x_i меньше единицы и члены, содержащие логарифм, отрицательны, свидетельствует, что потенциал смешения идеальных газов отрицателен. Это указывает на самопроизвольный характер процесса смешения газов при постоянной температуре и постоянном давлении.

В заключение отметим, что методика, использованная в настоящем разделе, носит универсальный характер. Ее широко применяют для определения термодинамических параметров самых разнообразных термодинамических процессов.

В частности, для того, чтобы вычислить термодинамические параметры реальных растворов, можно воспользоваться теми же уравнениями, заменив в них лишь концентрации на *активности*. Активность

учитывает и концентрацию раствора, и взаимодействие между частицами; обозначается она символом a , является величиной безразмерной и связана с концентрацией c уравнением:

$$a = \gamma \cdot c, \quad (1.32)$$

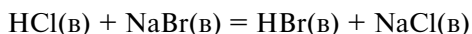
где γ — коэффициент активности. Коэффициент активности также является величиной безразмерной, но это не нарушает соотношения размерностей в (1.30), поскольку в последнем в качестве концентрации используется приведенная концентрация:

$$c = \frac{c_p}{c_0}, \quad (1.33)$$

где c_p — истинная молярная концентрация; c_0 — единичная концентрация с размерностью, равной c_p .

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Что называется химической термодинамикой?
2. Какой термодинамической величиной, экстенсивной или интенсивной, является температура?
3. В чем заключается отличие между термодинамическими параметрами и термодинамическими функциями?
4. Чем отличается физико-химическая обратимость от химической обратимости?
5. Как с точки зрения термодинамики рассматривается самопроизвольный процесс в изолированной системе?
6. Чем отличается изолированная система от закрытой?
7. Как определяют направление процесса в закрытой системе?
8. Какие составляющие содержит энергия Гиббса?
9. Какие условия должны выполняться для того, чтобы о направлении процесса можно было бы судить по энергии Гиббса?
10. Как должна изменяться энергия Гиббса, чтобы в изобарно-изотермических условиях протекал процесс?
11. Можно ли предсказать, будет ли протекать реакция, если известно, что при ее протекании должно выделяться тепло?
12. Сформулируйте закон возрастания энтропии.
13. Вычислите стандартный тепловой эффект реакции, протекающей при постоянном давлении и постоянной температуре 298 К:



Ответ: 0 Дж.

14. Возможно ли самопроизвольное протекание процессов с уменьшением энтропии?
15. Возможно ли самопроизвольное протекание реакции с поглощением теплоты?
16. Вычислите стандартный потенциал реакции $\Delta G_{r,T}^0$, протекающей в газовой фазе при $T = 298 \text{ K}$:



Ответ: $\Delta G_{r,T}^0 = 52,61 \text{ кДж}$.

17. Нарисуйте зависимость химического ΔG потенциала идеального газа от давления.
18. Какую размерность имеет активность?
19. Сформулируйте закон действующих масс.