

ББК Г5я7  
Ф50

Физическая химия : учебное пособие/Г.В. Булидорова, Ю.Г. Галяметдинов, Х.М. Ярошевская, В.П. Барабанов; М-во образ. и науки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань : Изд-во КНИТУ, 2012. – 392, [3] с. : ил.

ISBN 978-5-7882-1367-5

Рассмотрены основы химической термодинамики и фазовые равновесия. Предназначено для студентов, обучающихся по направлению подготовки «Химическая технология».

Печатается по решению редакционно-издательского совета Казанского национального исследовательского технологического университета

ISBN 978-5-7882-1367-5

© Булидорова Г.В.Галяметдинов Ю.Г..  
Ярошевская Х.М., Барабанов В.П., 2012  
© Казанский национальный исследовательский  
технологический университет, 2012

## СОДЕРЖАНИЕ

1 ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ.....	7
1.1 Основные понятия термодинамики .....	7
1.1.1 Термодинамическая система. Компонент системы. Фаза .....	7
1.1.2 Термодинамические переменные (термодинамический параметр, термодинамическая функция) .....	12
1.1.3 Термодинамические процессы .....	14
1.2 Идеальные и реальные газы. Параметры газов. Уравнение состояния.....	16
1.2.1 Параметры газа .....	17
Объем (v).....	17
Давление (p).....	17
Температура (t).....	18
1.2.2 Уравнение состояния идеального газа .....	19
1.2.3 Реальные газы. Уравнение Ван-дер-Ваальса .....	21
1.3 Первый закон термодинамики .....	24
1.3.1 Энергия. Внутренняя энергия .....	24
1.3.2 Передача энергии: теплота и работа.....	28
1.3.3 Вычисление работы расширения идеального газа .....	29
1.3.4 Изучение тепловых явлений. Вычисление количества теплоты. Теплоемкость .....	31
1.3.5 Первый закон термодинамики .....	39
1.3.6 Применение первого закона термодинамики к некоторым системам. Энтальпия.....	43
1.4 Термохимия. Закон Гесса .....	45
1.4.1. Применение закона Гесса – методы расчета тепловых эффектов.....	47
Прием алгебраического сложения термохимических уравнений... ..	47
Прием термохимических схем .....	48
Вычисление тепловых эффектов по справочным данным .....	49
Вычисление тепловых эффектов по теплотам образования.....	49
Вычисление тепловых эффектов по теплотам сгорания.....	51
Расчет теплового эффекта по энергиям связей.....	52
1.4.2 Зависимость теплового эффекта от температуры. Закон Кирхгофа .....	54
1.4.3 Вычисление теплового эффекта реакций при различных температурах. Применение закона Кирхгофа.....	57
Пример .....	59
1.5 Второй закон термодинамики .....	60
1.5.1 Второй закон термодинамики. Формулировки.....	60
1.5.2 Тепловые машины. КПД. Цикл Карно .....	62

1.5.3 КПД цикла Карно .....	65
1.5.4 Разбиение произвольного обратимого цикла на циклы Карно. Энтропия .....	69
1.5.5 Объединенное уравнение 1 и 2 законов термодинамики.....	71
1.5.6 Свойства энтропии .....	72
1.5.7 Вычисление энтропии .....	73
Пример .....	75
1.6 Характеристические термодинамические функции .....	78
1.6.1 Функция Гельмгольца.....	78
Пример .....	78
1.6.2 Функция Гиббса.....	81
1.6.3 Связь между $\Delta g$ и $\Delta a$ .....	83
1.6.4 Характеристические тд функции .....	84
1. Как определить возможность и направление протекания самопроизвольного процесса в данной системе? .....	85
2. Как определить предел протекания этого процесса и охарактеризовать состояние равновесия? .....	85
3. Как через производные характеристических функций получить другие термодинамические параметры, характеризующие данную систему и процесс?.....	86
1.6.5 Свойства функций Гиббса и Гельмгольца .....	90
влияние температуры. Уравнения Гиббса – Гельмгольца (уравнения максимальной и максимальной полезной работы).....	90
Влияние давления.....	92
1.6.6 Приведенная функция Гиббса.....	93
1.7 Химический потенциал.....	94
1.7.1 Растворы, идеальные и реальные.....	94
1.7.2 Парциальные молярные величины .....	96
1.7.3 Химический потенциал.....	98
1.7.4 Уравнения Гиббса-Дюгема.....	100
1.7.5 Методы определения парциальных молярных величин .....	101
Аналитический метод .....	101
Графические методы .....	102
1.7.6 Фугитивность.....	103
1.7.7 Определение фугитивности.....	106
При помощи объемной поправки реального газа.....	106
Приближенный метод .....	110
1.7.8 Активность.....	111
1.8 Химическое равновесие .....	112
1.8.1 Характеристики химического равновесия .....	113
1.8.2 Закон действия масс и константа равновесия .....	114
1.8.3 Способы выражения констант равновесия.....	116
1.8.4 Константа равновесия гетерогенной реакции.....	118

1.8.5 Смещение равновесия. Принцип Ле-Шателье. Факторы, влияющие на константы равновесия .....	119
1.8.6 Использование закона действия масс для расчета состава равновесной смеси и констант равновесия .....	122
1.8.7 Уравнение изотермы химической реакции .....	124
1.8.8 Зависимость равновесия от температуры. Уравнения изобары и изохоры химической реакции .....	125
1.8.9 Зависимость равновесия от давления. Уравнение Планка ...	128
1.8.10 Расчет химического равновесия.....	129
а) прямой расчет .....	129
б) косвенный расчет .....	130
Пути расчета константы равновесия .....	130
1.9 Третий закон термодинамики.....	135
1.9.1 Формулировки и история.....	135
1.9.2 Следствия из третьего закона.....	139
Следствие первое.....	139
Следствие третье .....	140
Следствие четвертое .....	140
1.10 Введение в термодинамику полимеризационных процессов	142
1.11 Введение в статистическую термодинамику .....	146
1.11.1 Статистический метод в термодинамике .....	146
1.11.2 Основные понятия теории вероятностей.....	148
1.11.3 Основные понятия статистической термодинамики .....	151
1.11.4 Статистика Максвелла — Больцмана.....	154
1.11.5 Связь энтропии и термодинамической вероятности .....	158
1.11.6 Распределение Максвелла-Больцмана. Сумма по состояниям .....	160
1.11.7 Свойства сумм по состояниям.....	165
1.11.8 Выражение термодинамических величин через сумму по состояниям .....	166
1.11.9 Пример вычисления суммы по состояниям для поступательного движения.....	167
1.12 Введение в термодинамику неравновесных процессов	169
Потоки и силы .....	173
Производство энтропии .....	175
Стационарное неравновесие.....	176
1.12.2 Линейная и нелинейная неравновесные термодинамики ..	177
1.12.3 Устойчивость стационарных состояний. Самоорганизация.....	178
2 ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ.....	184
2.1 Основные понятия.....	184

2.1.1 Гетерогенное равновесие. Критерии равновесия в гетерогенной системе .....	185
2.1.2 Правило фаз Гиббса .....	186
2.1.3 Физико-химический анализ. Фазовые диаграммы. Некоторые методы фазового анализа.....	190
2.2 Фазовое равновесие в однокомпонентных системах .....	197
2.2.1 Фазовые переходы первого рода. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса. Полиморфизм.....	198
Вывод уравнения Клапейрона-Клаузиуса.....	200
Полиморфизм.....	203
Фазовые переходы первого рода на атомном уровне .....	205
2.2.2 Фазовые переходы второго рода. Уравнения Эренфеста ...	213
Относительность классификации Эренфеста .....	218
2.2.3 Фазовая диаграмма воды .....	220
2.2.4 Фазовая диаграмма серы.....	227
2.2.5 Термотропные жидкие кристаллы .....	229
Классификация жидких кристаллов .....	233
Полиморфизм жидких кристаллов .....	235
Параметр порядка.....	236
Особенности методов исследования фазовых переходов в термотропных жидких кристаллах .....	237
2.2.6 Особенности фазовых переходов в наносистемах .....	237
2.2.7 Особенности фазовых переходов в полимерах.....	243
Структура полимеров.....	244
Кристаллическое состояние полимеров .....	246
Жидкокристаллическое состояние полимеров .....	251
Жидкое фазовое состояние полимеров .....	254
2.3 Фазовые равновесия в двухкомпонентных системах.....	257
2.3.1 Условия равновесия и графическое представление двухкомпонентных систем .....	257
2.3.2 Растворимость.....	259
О русской школе теории растворенного состояния .....	264
Растворимость газов в газах .....	265
Растворимость газов в жидкостях.....	266
Растворимость газов в твердых телах.....	267
Взаимная растворимость жидкостей .....	269
Растворимость твердых веществ в жидкостях.....	270
Взаимная растворимость твердых веществ.....	271
2.3.3 Равновесие жидкость – пар в двухкомпонентных системах	273
2.3.3.1 Давление насыщенного пара над жидкостью в идеальных двухкомпонентных системах .....	273
I система, компоненты которой растворимы друг в друге при любых соотношениях. Закон Рауля.....	274
II система, компоненты которой абсолютно нерастворимы друг в	

друге .....	277
2.3.3.2 Несовпадение составов жидкости и пара в идеальных двухкомпонентных системах .....	279
I система, компоненты которой растворимы друг в друге при любых соотношениях. Первый закон Коновалова. Линия жидкости и линия пара .....	280
II система, компоненты которой взаимно нерастворимы. Гетероазеотроп .....	284
2.3.3.3 Давление насыщенного пара над жидкостью в реальных двухкомпонентных системах .....	288
I система, компоненты которой растворимы друг в друге при любых соотношениях (реальная двойная двухфазная система). Отклонения от закона Рауля. Активность. Второй закон Коновалова. Азеотропные точки .....	288
Тангенциальный азеотроп .....	294
Особенности экспериментального исследования равновесия между жидкостью и паром .....	294
Термодинамический вывод законов Коновалова .....	295
II система, компоненты которой нерастворимы друг в друге (реальная двойная трехфазная система). Ограниченная растворимость .....	299
2.3.3.4 Взаимосвязь диаграмм давление-состав и температура – состав .....	306
2.3.3.5 Вид фазовых диаграмм при изменении температуры (давления). Законы Вревского .....	309
2.3.3.6 Связь зависимостей температура – состав и функция Гиббса – состав .....	314
2.3.3.7 Правило рычага .....	317
2.3.3.8 Разделение жидких смесей. Перегонка .....	319
2.3.3.9 График зависимости состава насыщенного пара от состава равновесной с ним жидкости .....	319
Задача .....	320
2.3.4 Равновесие кристаллы-расплав в двухкомпонентной системе .....	326
2.3.4.1 Кристаллизация в системах, компоненты которых в твердой фазе полностью растворимы .....	329
Компоненты не образуют твердых соединений .....	329
Компоненты образуют твердые соединения .....	334
Кристаллизация в системах, компоненты которых полностью растворимы в твердой фазе, но обладают частичной растворимостью – в жидкой .....	335
2.3.4.2 Кристаллизация в системах, компоненты которых в твердой фазе ограниченно растворимы .....	335
Системы, температуры плавления компонентов которых близки	

(системы с эвтектикой) .....	336
Температуры плавления компонентов значительно различаются (системы с перитектикой).....	343
2.3.4.3 Кристаллизация в системах, компоненты которых в твердой фазе нерастворимы.....	347
Компоненты не образуют стехиометрических соединений и полностью растворимы в жидкой фазе .....	347
Эвтектическая остановка. Треугольник Таммана .....	351
Уравнение кривой ликвидуса (уравнение Шредера — Ле Шателье) .....	351
Вывод уравнения Шредера — Ле Шателье: .....	353
Компоненты образуют стехиометрические соединения.....	355
Влияние давления на характер фазовых диаграмм кристаллы-расплав .....	359
Компоненты в жидкой фазе ограниченно растворимы.....	359
Двухкомпонентные системы с образованием термотропных жидких кристаллов.....	360
2.3.5 Равновесия в разбавленных растворах нелетучих веществ. Коллигативные свойства растворов.....	362
Понижение давления пара над раствором.....	362
Повышение температуры кипения раствора.....	364
Понижение температуры начала кристаллизации раствора.....	367
Осмоз.....	369
2.3.6 Лиотропные жидкие кристаллы .....	373
2.4 Трехкомпонентные системы .....	375
Графическое представление трехкомпонентных систем.....	375
Диаграмма жидкость-пар тройной системы без азеотропных точек .....	378
Диаграмма кристаллы-расплав трехкомпонентной системы с тройной эвтектикой.....	380
Кривые расслоения в трехкомпонентных жидких системах.....	382