

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ ПЕРВОГО ПРЕЗИДЕНТА РОССИИ Б. Н. ЕЛЬЦИНА



А. Ю. Зуев, Д. С. Цветков

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Учебник

Рекомендовано методическим советом УрФУ
в качестве учебника для студентов вуза,
обучающихся по направлениям подготовки
04.03.01 «Химия», 04.03.02 «Химия, физика и механика материалов»
и по специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия»

Екатеринбург
Издательство Уральского университета
2020

УДК 544.3(075.8)
ББК 24.53я73
3-93

Серия «Учебник УрФУ» основана в 2017 году

Редакционная коллегия серии:
кандидат технических наук *Е. В. Вострецова*,
кандидат химических наук *Е. С. Буянова*,
И. Ю. Плотникова (ответственный секретарь серии)

Рецензенты:
лаборатория химической термодинамики химического факультета
Московского государственного университета
(заведующий лабораторией доктор химических наук, профессор *И. А. Успенская*);
И. А. Леонидов, кандидат химических наук, старший научный сотрудник,
ведущий научный сотрудник Института химии твердого тела УрО РАН

Зуев, А. Ю.
3-93 Химическая термодинамика : учебник / А. Ю. Зуев, Д. С. Цветков ;
Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, Уральский федеральный университет. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2020. – 183 с. – Библиогр.: с. 182. – 150 экз. – ISBN 978-5-7996-3029-4. – Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-7996-3029-4

В учебнике последовательно и подробно излагаются основы равновесной химической термодинамики в полном соответствии с ее современным состоянием.

Для студентов химических направлений подготовки, а также для всех, кто хочет самостоятельно познакомиться с аппаратом равновесной химической термодинамики и заинтересован в приобретении навыков по применению этого аппарата для решения химических и материаловедческих задач.

УДК 544.3(075.8)
ББК 24.53я73

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5
1. ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ. ТЕРМОХИМИЯ	6
1.1. Основные понятия и определения	6
1.2. Математическое описание функций состояния в термодинамике	10
1.3. Первое начало термодинамики и его приложения	12
1.4. Законы термохимии	22
2. ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ	26
2.1. Направленность процессов. Энтропия. Цикл Карно	26
2.2. Калорические выражения второго начала термодинамики. Связь энтропии с другими термодинамическими свойствами	32
2.3. Изменение энтропии в простейших процессах с участием идеального газа	35
2.4. Изменение энтропии при смешении идеальных газов	38
2.5. Изменение энтропии в процессах с участием реального газа	39
2.6. Изменение энтропии в процессах нагревания и фазовых переходов индивидуальных веществ	40
2.7. Вычисление абсолютных значений энтропии	41
2.8. Статистический смысл энтропии	43
2.9. Изменение энтропии при протекании химических реакций	46
3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ И ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ В ТЕРМОДИНАМИКЕ	48
3.1. Критерии направленности самопроизвольных процессов в закрытых системах без протекания химических реакций. Характеристические функции	48
3.2. Критерии направленности самопроизвольных процессов в открытых и закрытых системах	57
3.2.1. Изменение состава без протекания химической реакции в открытой системе	58
3.2.2. Изменение состава закрытой системы при протекании химической реакции	63
3.3. Термодинамические потенциалы	65
3.4. Изменение функции Гиббса в химической реакции	66
4. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ	71
4.1. Условия равновесия химической реакции	71
4.2. Равновесие гомогенной химической реакции. Уравнение, изотермы. Константа равновесия	71
4.3. Равновесие гетерогенной химической реакции. Уравнение изотермы. Константа равновесия	76

4.4. Влияние температуры на положение равновесия химической реакции. Уравнение изобары Вант–Гоффа	77
4.5. Влияние общего давления на положение равновесия химической реакции	80
4.6. Влияние добавки инертного газа на положение равновесия химической реакции	81
4.7. Расчет равновесия химической реакции по ее константе равновесия	82
4.8. Расчет равновесия химической реакции посредством минимизации функции Гиббса реакционной системы	85
5. ГЕТЕРОГЕННОЕ РАВНОВЕСИЕ	89
5.1. Основные понятия и определения	89
5.2. Условие равновесия в гетерогенной системе	90
5.3. Правило фаз Гиббса	93
5.4. Термодинамическая классификация фазовых переходов	94
5.5. Уравнение Клаузиуса–Клапейрона для фазовых переходов первого рода в однокомпонентной системе	97
5.6. Термодинамическое обоснование диаграмм состояния гетерогенных систем	98
5.6.1. Диаграммы состояния однокомпонентных систем	98
5.6.2. Диаграммы состояния двухкомпонентной системы	104
5.7. Построение и анализ диаграмм состояния	113
6. РАСТВОРЫ	117
6.1. Основные понятия и определения	117
6.2. Парциальные мольные величины экстенсивных свойств растворов. Уравнение Гиббса–Дюгема	118
6.3. Термодинамика образования идеальных растворов	120
6.4. Методы определения парциальных мольных величин	124
6.5. Давления пара компонента над раствором. Законы Рауля и Генри	126
6.6. Зависимость идеальной растворимости газов в жидкости от температуры	130
6.7. Зависимость идеальной растворимости твердых тел в жидкости от температуры	131
6.8. Повышение температуры кипения раствора: явление эбулиоскопии	133
6.9. Понижение температуры замерзания раствора по сравнению с чистым растворителем: явление криоскопии	136
6.10. Осмотическое давление раствора	139
6.11. Реальные растворы. Активность и коэффициент активности. Стандартное состояние	143
6.12. Реальные растворы. Состав раствора и равновесного с ним пара. Законы Гиббса–Коновалова	148
<i>Приложение 1</i>	155
<i>Приложение 2</i>	156
<i>Приложение 3</i>	165
Библиографический список	182