

ВЫСШЕЕ ОБРАЗОВАНИЕ

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Н. М. Бажин
В. Н. Пармон



E.LANBOOK.COM

**Н. М. БАЖИН,
В. Н. ПАРМОН**

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ



ЛАНЬ

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ • МОСКВА • КРАСНОДАР

2024

УДК 544.3
ББК 24.53я73

Б 16 **Бажин Н. М.** Основы химической термодинамики : учебное пособие для вузов / Н. М. Бажин, В. Н. Пармон. — Санкт-Петербург : Лань, 2024. — 212 с. : ил. — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-507-48594-9

Предлагаемое издание посвящено рассмотрению основных вопросов химической термодинамики. В нем не обсуждаются те проблемы, которые обычно являются основным содержанием общезначимых термодинамических курсов. Поэтому после напоминания основных понятий термодинамики в книге рассмотрена общая теория химического равновесия, подробно описаны понятия стандартного состояния и химического потенциала, проанализировано равновесие в системе идеальных реагирующих газов, рассмотрены химические процессы в многокомпонентных системах с участием твердых тел, а также неидеальных газов, применены статистические методы для описания химического равновесия.

Издание адресовано студентам, обучающимся по направлениям подготовки, входящим в УГСН: «Химия», «Химические технологии», и получившим подготовку по термодинамике, квантовой механике и статистической физике в общезначимых курсах.

УДК 544.3
ББК 24.53я73

Рецензент

Е. М. ГЛЕБОВ — доктор химических наук, зав. лабораторией
Института химической кинетики и горения.

Обложка
П. И. ПОЛЯКОВА

© Издательство «Лань», 2024
© Н. М. Бажин,
В. Н. Пармон, 2024
© Издательство «Лань», художественное
оформление, 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	7
Основные обозначения	10
Значения физических постоянных, использованных в пособии, в системе единиц СИ.....	13
Глава 1. ОСНОВЫ КЛАССИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ.....	14
1.1. Основные понятия химической термодинамики	14
1.2. Первое начало термодинамики. Внутренняя энергия. Энтальпия.....	22
1.3. Энтропия. Второе и третье начала термодинамики	27
1.4. Характеристические функции. Фундаментальные функции.....	35
1.5. Термодинамические соотношения между величинами. Методы получения термодинамических соотношений	40
1.6. Самостоятельные упражнения.....	46
Литература	47
Глава 2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ	49
2.1. Химическая переменная	49
2.2. Стандартные состояния. Стандартные условия.....	51
2.3. Стандартные термодинамические величины образования веществ.....	54
2.4. Энергия связи	57
2.5. Закон Гесса.....	59
Литература	64
Глава 3. ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ.....	65
3.1. Химический потенциал	65
3.2. Направление самопроизвольного химического процесса в изолированной и закрытой системах. Условия равновесия	69
3.3. Условия равновесия закрытой химической системы	72

3.4. Химическое сродство реакции.....	75
3.5. Самостоятельные упражнения.....	76
Глава 4. РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМЕ	
РЕАГИРУЮЩИХ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ.....	77
4.1. Расчет химического потенциала вещества.....	77
4.2. Химический потенциал идеального газа.....	79
4.3. Константа равновесия химической реакции.....	81
4.4. Изотерма химической реакции.....	85
4.5. Различные подходы к отображению константы равновесия.....	87
4.5.1. Отображение константы равновесия через молярные доли.....	87
4.5.2. Отображение константы равновесия через концентрации.....	89
4.5.3. Отображение константы равновесия через число частиц.....	91
4.5.4. Влияние стехиометрических коэффициентов на константу равновесия.....	93
4.6. Решение задач по определению равновесного состава.....	93
4.7. Единственность равновесного состояния в идеальной смеси.....	98
4.8. Зависимости констант равновесия от давления и температуры.....	99
4.9. Реакции молекул, содержащих изомеры.....	102
4.9.1. Равновесие изомеров.....	104
4.9.2. Химические реакции с участием изомеров.....	105
4.10. Самостоятельные упражнения.....	107
Литература.....	108
Глава 5. РАВНОВЕСИЕ В ИДЕАЛЬНЫХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ	
СИСТЕМАХ СО МНОГИМИ РЕАКЦИЯМИ.....	109
5.1. Линейно независимые реакции.....	109
5.2. Химическое равновесие в системе со многими реакциями.....	113
5.3. Система уравнений, описывающих равновесие в системе с несколькими линейно независимыми реакциями.....	115

5.4. О единственности равновесного состояния в идеальной газофазной системе со многими реакциями.....	118
5.5. Самостоятельные упражнения.....	119
Литература	120
Глава 6. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМАХ С НЕИДЕАЛЬНЫМИ ГАЗАМИ	121
6.1. Уравнения состояния реальных газов.....	121
6.2. Летучесть.....	126
6.3. Химический потенциал реального газа	134
6.4. Химические равновесия в реальных газах	137
6.5. Активность.....	139
6.6. Самостоятельные упражнения.....	139
Литература	140
Глава 7. ТЕПЛОТА И РАБОТА ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ	141
7.1. Общая теория получения теплоты и работы.....	142
7.2. Термодинамика процессов с участием термостата	158
7.3. Работа поршневых систем.....	161
Литература	164
Глава 8. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СТАТИСТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ПРИ ИЗУЧЕНИИ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ В ИДЕАЛЬНЫХ СИСТЕМАХ	166
8.1. Статистические суммы	166
8.1.1. Основные определения.....	166
8.1.2. Поступательная статсумма.....	168
8.1.3. Вращательная статсумма.....	169
8.1.4. Внутреннее вращение	174
8.1.5. Колебательная статсумма.....	176
8.1.6. Электронная статсумма.....	179
8.1.7. Ядерная спиновая статсумма	180
8.2. Функция Гельмгольца.....	182

8.3. Энтропия	184
8.4. Внутренняя энергия, энтальпия, функция Гиббса.....	187
8.5. Теплоемкость	189
8.6. Химический потенциал. Константа равновесия	192
8.7. Выражение для константы равновесия K_p	193
8.8. Пример статистического расчета величины константы равновесия.....	194
8.9. Статистический расчет приближенных значений констант равновесия в реакциях изотопного обмена или изомеризации.....	195
8.10. Термодинамические параметры образования атомов и атомарных ионов.....	200
8.10.1. Сумма энтальпий образования атомов А и В.....	201
8.10.2. Термодинамические параметры образования атомов.....	201
8.10.3. Термодинамические параметры электрона.....	203
8.10.4. Термодинамические параметры катионов	203
8.10.5. Термодинамические параметры анионов	204
8.11. Статистическое описание твердого тела	206
8.12. Самостоятельные упражнения.....	206
Литература	208