

УДК 541.1(075)  
ББК Г5я7  
Я77

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

*Рецензенты:  
д-р хим. наук, проф. Б. Н. Соломонов  
д-р пед. наук, проф. С. И. Гильманишина*

**Ярошевская Х. М.**  
**Я77** Физическая химия : учебное пособие / Х. М. Ярошевская, А. Р. Гатауллин, Ю. Г. Галяметдинов; Минобрнауки России, Казан. нац. иссл. техн. ун-т. – Казань : Изд-во КНИТУ, 2019. – 192 с.

ISBN 978-5-7882-2735-1

Изложены краткие теоретические сведения по основам химической термодинамики, фазовых равновесий и растворов, химической кинетики, катализа и электрохимии.

Предназначено для бакалавров направления подготовки 18.03.01 «Химическая технология», изучающих дисциплины «Физическая химия», «Дополнительные главы физической химии», «Физическая и коллоидная химия».

Подготовлено на кафедре физической и коллоидной химии.

**УДК 541.1(075)**  
**ББК Г5я7**

ISBN 978-5-7882-2735-1 © Ярошевская Х. М., Гатауллин А. Р.,  
Галяметдинов Ю. Г, 2019  
© Казанский национальный исследовательский  
технологический университет, 2019

# СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	3
Глава 1. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА.....	5
1.1. Основные понятия и определения .....	5
1.2. Первый закон термодинамики.....	7
1.3. Термохимия.....	7
1.3.1. Расчет тепловых эффектов химических реакций .....	9
1.3.2. Теплоемкость.....	12
1.3.3. Зависимость теплового эффекта от температуры. Закон Кирхгофа .....	14
1.3.4. Расчет тепловых эффектов при заданных температурах. Интегрирование уравнения Кирхгофа .....	17
1.4. Второй закон термодинамики .....	20
1.4.1. Энтропия.....	22
1.4.2. Статистическое толкование второго закона термодинамики. Термодинамическая вероятность. Связь энтропии с термодинамической вероятностью .....	27
1.4.3. Термодинамические функции. Энергия Гиббса. Энергия Гельмгольца.....	32
1.4.4. Термодинамические функции как критерий направленности самопроизвольных процессов.....	33
1.4.5. Характеристические функции.....	34
1.5. Химический потенциал .....	36
1.6. Химическое равновесие.....	38
1.6.1. Термодинамический вывод константы равновесия .....	39

1.6.2. Определение направления процесса. Вывод и анализ изотермы Вант-Гоффа.....	42
1.6.3. Влияние внешних факторов на состояние равновесия.....	43
1.6.3.1. Зависимость константы равновесия от температуры. Вывод и анализ изобары и изохоры Вант-Гоффа .....	43
1.6.3.2. Зависимость константы равновесия от давления. Вывод и анализ уравнения Планка .....	46
1.6.3.3. Расчет константы равновесия химической реакции.....	47
1.7. Третий закон термодинамики .....	49
Глава 2. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И РАСТВОРЫ.....	54
2.1. Условия равновесия в однокомпонентных системах.....	54
2.2. Условия равновесия в многокомпонентных системах. Вывод и анализ правил фаз Гиббса.....	55
2.3. Физико-химический анализ.....	57
2.3.1. Фазовые равновесия в однокомпонентных системах.....	60
2.3.2. Фазовые равновесия в двухкомпонентных системах. Равновесие кристаллы–расплав .....	61
2.3.2.1. Термический анализ. Типы кривых охлаждения .....	62
2.3.2.2. Диаграммы состояния изоморфно плавящихся веществ .....	64
2.3.2.3. Диаграмма состояния системы неизоморфно плавящихся веществ без образования химического соединения.....	66
2.4. Растворы. Равновесие жидкость–пар.....	68
2.4.1. Растворы летучего вещества в летучем растворителе .....	70
2.4.1.1. Давление пара над идеальными растворами. Закон Рауля .....	70

2.4.1.2. Давление пара над неидеальными растворами. Положительное и отрицательное отклонение от закона Рауля .....	71
2.4.2. Растворы нелетучего вещества в летучем растворителе. Давление пара над раствором нелетучего вещества в летучем растворителе .....	72
2.5. Растворимость веществ .....	75
2.5.1. Растворимость газов в жидкостях .....	75
2.5.2. Растворимость твердых веществ в жидкостях .....	76
2.6. Закон распределения. Экстракция .....	77
2.7. Разделение жидких смесей. Законы Коновалова. Перегонка и ректификация .....	81
Глава 3. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ .....	88
3.1. Формальная кинетика .....	88
3.1.1. Основные понятия и определения .....	88
3.1.2. Кинетические уравнения различных порядков .....	90
3.1.2.1. Кинетическое уравнение реакции нулевого порядка .....	90
3.1.2.2. Кинетическое уравнение реакции первого порядка .....	92
3.1.2.3. Кинетическое уравнение реакции второго порядка .....	94
3.1.2.4. Кинетическое уравнение реакции третьего порядка .....	96
3.1.3. Методы определения порядка реакции .....	98
3.2. Сложные реакции .....	102
3.2.1. Последовательные реакции .....	103
3.2.2. Обратимые реакции .....	105
3.2.3. Параллельные реакции .....	107

3.3. Зависимость скорости реакции от температуры.....	109
3.3.1. Термодинамический вывод уравнения Аррениуса.....	110
3.3.2. Определение энергии активации .....	111
3.3.3. Связь уравнения Аррениуса с правилом Вант-Гоффа.....	113
3.4. Теории химической кинетики.....	114
3.4.1. Теория активных столкновений .....	114
3.4.2. Теория активированного комплекса .....	116
3.5. Реакции в растворах.....	119
3.5.1. Протекание реакции с точки зрения теории активных столкновений.....	119
3.5.2. Протекание реакции с точки зрения теории активированного комплекса.....	120
3.5.3. Реакции в растворах электролитов .....	122
3.6. Цепные реакции.....	123
3.7. Фотохимические реакции.....	127
3.7.1. Типы фотохимических реакций .....	127
3.7.2. Законы фотохимии.....	128
3.7.3. Кинетика фотохимических реакций.....	129
3.7.4. Зависимость фотохимических реакций от температуры .....	130
3.8. Гетерогенные процессы.....	130
3.8.1. Диффузия .....	131
3.8.2. Адсорбция.....	135
3.9. Катализ .....	137
3.9.1. Особенности катализа.....	138

3.9.2. Гомогенный катализ .....	140
3.9.2.1. Вывод и анализ кинетических уравнений с участием веществ Аррениуса и Вант-Гоффа .....	140
3.9.2.2. Кислотно-основный гомогенный катализ .....	142
3.9.3. Гетерогенный катализ .....	144
Глава 4. ЭЛЕКТРОХИМИЯ .....	149
4.1. Растворы электролитов .....	149
4.1.1. Основные понятия и определения.....	149
4.1.1.1. Основные положения теории слабых электролитов Аррениуса .....	150
4.1.1.2. Основные положения теории сильных электролитов Дебая – Хюккеля .....	152
4.1.2. Электропроводность растворов электролитов .....	155
4.1.3. Числа переноса .....	157
4.1.4. Факторы, влияющие на электрическую проводимость .....	158
4.2. Гальванические элементы.....	161
4.2.1. Устройство и работа гальванического элемента .....	161
4.2.1.1. Причины возникновения электрохимического потенциала .....	162
4.2.1.2. Причины возникновения и способы устранения диффузионного потенциала.....	164
4.2.1.3. Гальванический элемент Даниэля – Якоби .....	164
4.2.1.4. Электродвижущая сила гальванического элемента .....	166
4.2.2. Термодинамика гальванического элемента. Уравнение Нернста .....	168
4.2.2.1. Связь ЭДС с термодинамическими функциями.....	169
4.2.2.2. Классификация электродов гальванического элемента.....	170

4.2.3. Классификация гальванических элементов.....	172
4.2.4. Источники тока. Принцип работы солевой батарейки, аккумулятора автомобиля и топливного элемента.....	174
4.2.4.1. Принцип работы солевой батарейки .....	174
4.2.4.2. Принцип работы аккумулятора автомобиля .....	175
4.2.4.3. Принцип работы топливного элемента .....	176
4.2.4.4. Основные типы топливных элементов .....	177
4.2.5. Электролиз .....	179
Литература.....	182

---

*Хася Моисеевна Ярошевская  
Азат Рустэмович Гатауллин  
Юрий Геннадьевич Галяметдинов*

# ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

*Ответственный за выпуск проф. С. В. Шилова*

Подписано в печать 30.12.2019

Формат 60×84 1/16

Бумага офсетная

Печать ризографическая

11,16 усл. печ. л.

12,0 уч.-изд. л.

Тираж 300 экз.

Заказ 253/19

Издательство Казанского национального исследовательского  
технологического университета

Отпечатано в офсетной лаборатории Казанского национального  
исследовательского технологического университета

420015, Казань, К. Маркса, 68