

В. И. Горшков, И. А. Кузнецов

ОСНОВЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Учебник

7-е издание, электронное

Допущено
Министерством образования и науки
Российской Федерации
в качестве учебника для студентов
высших учебных заведений,
обучающихся по направлению
и специальности «Биология»



Москва
Лаборатория знаний
2021

УДК 541.1
ББК 24.2я73
Г67

Горшков В. И.

Г67 Основы физической химии : учебник / В. И. Горшков, И. А. Кузнецов. — 7-е изд., электрон. — М. : Лаборатория знаний, 2021. — 410 с. — Систем. требования: Adobe Reader XI ; экран 10". — Загл. с титул. экрана. — Текст : электронный.

ISBN 978-5-906828-87-3

В учебнике, написанном в соответствии с учебной программой непрофильных специальностей вузов, изложены основы химической термодинамики, учение о химическом равновесии, физическая химия растворов электролитов и неэлектролитов, учение о пограничных потенциалах и электродвижущих силах, химическая кинетика и катализ. Дается краткое описание методов хроматографии, экстракции, ректификации, использования ионоселективных электродов. Рассмотрены исходные положения термодинамики неравновесных процессов.

Для студентов биологических специальностей университетов.

УДК 541.1
ББК 24.2я73

Деривативное издание на основе печатного аналога: Основы физической химии : учебник / В. И. Горшков, И. А. Кузнецов. — 4-е изд. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. — 407 с. : ил. — ISBN 978-5-9963-0546-9.

В соответствии со ст. 1299 и 1301 ГК РФ при устранении ограничений, установленных техническими средствами защиты авторских прав, правообладатель вправе требовать от нарушителя возмещения убытков или выплаты компенсации

ISBN 978-5-906828-87-3

© Лаборатория знаний, 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие к третьему изданию	3
Введение	5
Глава 1. Краткая характеристика газов	9
§ 1. Идеальный газ	9
Уравнение состояния идеального газа	9
Смесь идеальных газов	11
Некоторые сведения из кинетической теории газов (для идеальных газов)	11
§ 2. Реальные газы	14
Глава 2. Химическая термодинамика	20
§ 1. Основные понятия и определения	21
Равновесный и обратимый процессы	23
§ 2. Нулевой закон термодинамики и температура	27
§ 3. Первый закон термодинамики	29
Первый закон термодинамики для открытых систем	33
Применение первого закона термодинамики к некоторым процессам, в которых может совершаться только ра- бота расширения	33
Изотермическое равновесное расширение идеального газа	33
Изотермическое равновесное расширение реального газа .	35
Изохорный процесс	35
Изобарный процесс	35
Теплоемкость	37
Адиабатический процесс	43
Термохимия	45
Закон Гесса	46
Теплоты образования химических соединений	50
Теплоты сгорания	55
Реакции в растворах	56
Зависимость теплового эффекта реакции от температуры. Формула Кирхгофа	58
Зависимость теплоты испарения жидкости от темпера- туры	62

Значение первого закона термодинамики для изучения биологических процессов.	63
§ 4. Второй закон термодинамики.	66
Метод Карно—Клаузиуса.	68
Цикл Карно.	69
Теорема Карно—Клаузиуса.	71
Введение энтропии.	72
Метод Каратеодори.	73
«Потерянная» работа неравновесного процесса и возрастание энтропии.	76
Расчет изменения энтропии.	81
Адиабатические процессы.	82
Изотермические процессы.	82
Нагревание вещества при постоянном давлении.	83
Нагревание вещества при постоянном объеме.	84
Изменение энтропии идеального газа.	85
Смешение двух идеальных газов.	85
Расчет изменения энтропии в необратимом процессе.	88
Определение абсолютного значения энтропии.	90
Статистический характер второго закона. Энтропия и термодинамическая вероятность.	93
Фундаментальное уравнение Гиббса и вспомогательные функции.	98
Соотношения Максвелла.	101
Зависимость энтропии газа от давления и объема.	104
Связь ΔF и ΔG с максимальной работой процесса. ΔF и ΔG как критерии возможности самопроизвольного протекания процессов.	106
Характеристические функции.	110
Изменение энергии Гиббса при химических реакциях.	112
Связь максимальной полезной работы с тепловым эффектом процесса. Уравнения Гиббса—Гельмгольца.	117
§ 5. Химический потенциал.	120
Полные потенциалы.	124
Условия равновесия при постоянных p и T	126
Химический потенциал идеального газа.	127
Реальные газы. Летучесть.	128
Глава 3. Растворы.	133
§ 1. Растворы газов в жидкостях.	134
§ 2. Идеальные растворы. Закон Рауля.	135
Отклонения от закона Рауля.	142
§ 3. Парциальные мольные величины.	145
Зависимость парциальных мольных величин от состава раствора. Уравнения Гиббса—Дюгема.	146

Методы определения парциальных мольных величин	148
§ 4. Химический потенциал компонента раствора	150
§ 5. Предельно разбавленные растворы	152
§ 6. Выбор стандартного состояния для компонента раствора.	155
§ 7. Изменение термодинамических функций при образовании растворов. Функции смешения	158
Атермальные растворы	160
Регулярные растворы	160
§ 8. Коллигативные свойства растворов	162
Понижение температуры замерзания растворов	163
Повышение температуры кипения растворов	167
Применение измерений $\Delta T_{\text{зам}}$ и $\Delta T_{\text{кип}}$ растворов	168
Осмоз и осмотическое давление	170
Осмозический коэффициент	175
Биологическое значение осмотического давления	176
Сопоставление методов, основанных на измерении коллига- тивных свойств.	178
§ 9. Ограниченная взаимная растворимость жидкостей	179
Распределение вещества между двумя жидкими фазами.	181
Глава 4. Применение термодинамики к фазовым и хи- мическим равновесиям	185
§ 1. Фазовые превращения. Правило фаз Гиббса	185
§ 2. Химическое равновесие	195
Уравнение изотермы химической реакции. Константа равно- весия K_p . Закон действия масс	197
Константы равновесия K_c и K_N . Зависимость равновесного состава от давления	201
Описание равновесия в реальных системах	203
Равновесия в растворах и гетерогенных системах	204
Экспериментальное определение константы равновесия.	207
Зависимость константы равновесия от температуры.	207
Расчет констант равновесия по термодинамическим данным.	209
Глава 5. Электрохимия	211
I. Растворы электролитов	212
Проводники первого и второго рода	217
§ 1. Электропроводность растворов.	218
Зависимость электропроводности растворов электролитов от концентрации	221
Связь электропроводности со скоростями движения ионов	224
Числа переноса.	227
Причины различий в подвижности ионов	230
Эстафетная проводимость в растворах, содержащих ионы гидроксония и гидросила	232

Влияние межионных взаимодействий на электропроводность сильных электролитов	233
Релаксационное торможение иона	234
Электрофоретическое торможение	235
Эффект Дебая—Фалькенгагена (дисперсия электропро- водности при высоких частотах)	236
Электропроводность при высоких градиентах потенциала (эффект Вина)	237
Кондуктометрическое титрование	237
Другие применения измерений электропроводности.	240
§ 2. Применение метода активностей к растворам электролитов .	241
§ 3. Теория растворов сильных электролитов	247
Влияние ионной силы на константу диссоциации слабого электролита	254
§ 4. Полиэлектролиты	255
II. Электродные процессы. Электродвижущая сила	259
§ 1. Электрохимические цепи и гальванические элементы	260
Скачок потенциала на границе металл—раствор его соли . .	262
Контактная разность потенциалов	263
Диффузионный потенциал	263
Обратимые электрохимические цепи. Термодинамические характеристики химических реакций	265
§ 2. Типы полуэлементов (электродов)	267
§ 3. Электродные потенциалы	271
Электроды сравнения	275
§ 4. Характеристика и применение некоторых гальванических элементов	276
Химические цепи	276
Концентрационные гальванические элементы	280
Концентрационные элементы без переноса	282
Окислительно-восстановительные цепи	283
Колориметрическое определение редокс-потенциалов . . .	286
§ 5. Мембранное равновесие и мембранная разность потенциалов	287
Стекланный электрод	291
Ионоселективные электроды	293
§ 6. Применение потенциометрических методов	296
Глава 6. Кинетика химических реакций	298
§ 1. Скорость химических реакций	299
Экспериментальное изучение скорости	300
Основной постулат химической кинетики	301
Молекулярность и порядок реакции	304
Кинетические уравнения односторонних реакций	306
Способы определения порядка реакции	311

Сложные реакции	315
Параллельные реакции	316
Сопряженные реакции	317
Противоположно направленные (обратимые) реакции . . .	318
Последовательные (консекитивные) реакции	320
Скорость реакции в открытых системах	323
§ 2. Зависимость скорости реакции от температуры для реакций с термической активацией	325
Энергия активации	327
§ 3. Теория активных соударений	331
§ 4. Теория активированного комплекса	334
§ 5. Роль свободных радикалов в химической кинетике	338
§ 6. Цепные реакции	341
§ 7. Особенности реакций с нетермической активацией	347
Фотохимические реакции	348
Кинетика фотохимических реакций	354
§ 8. Скорость гетерогенных реакций	355
§ 9. Основные понятия катализа	361
Ферментативный катализ	366

Глава 7. Исходные положения термодинамики неравновесных процессов	371
Приложение. Некоторые сведения из математики	378
Основные обозначения	385
Справочные таблицы	388
Предметный указатель	395