



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 546.05

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9261>

**Вещество и его превращения: основные понятия**

В. П. Зломанов✉, П. Е. Казин, А. В. Яценко

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,  
Ленинские горы, 1, Москва 119991, Российская Федерация

**Аннотация**

Сформулированы особенности понятий вещество и превращение вещества. Вещество определяется как совокупность взаимодействующих частиц, которая характеризуется: 1) составом – видом и соотношением количеств частиц, образующих вещество, 2) энергией их взаимодействия, 3) структурой и, наконец, 4) размером частиц (дисперсностью). Превращение вещества – это процессы изменения указанных признаков. Такие процессы называют химическими реакциями. Для управления превращением вещества с точки зрения термодинамики необходимо оценить: 1. Возможность осуществления самопроизвольных (без затраты энергии) процессов. 2. Тепловой эффект химической реакции. 3. Равновесный состав реакционной среды.

Решение поставленных задач дано с помощью математической модели, основанной на уточненных понятиях (вещество, энергия, работа, пересыщение и т. д.) и известных законах термодинамики.

**Ключевые слова:** вещество, превращение вещества, термодинамика, энергия, работа, химические реакции, химическое равновесие, самопроизвольный процесс, термохимия, пересыщение

**Для цитирования:** Зломанов В. П., Казин П. Е., Яценко А. В. Вещество и его превращения: основные понятия. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(2): 211–219. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9261>

**For citation:** Zlomanov V. P., Kazin P. E., Yatsenko A. V. Substances and the transformations they undergo: basic. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(2): 211–219. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9261>

✉ Зломанов Владимир Павлович, e-mail: [zlomanov1@mail.ru](mailto:zlomanov1@mail.ru)

© Зломанов В. П., Казин П. Е., Яценко А. В., 2022



## 1. Введение

Понятие – совокупность отличительных свойств и отношений предметов (объектов) исследования, отраженная в мышлении в виде мысли. Слова и словосочетания, обозначающие понятия, называются терминами. Подобно нотам в музыке, словам при общении людей понятия – основа науки. По мере накопления новых данных периодически возникает потребность в обобщении научных фактов, совершенствовании старых и введении новых понятий. Работа по уточнению основных понятий химии согласно решению «Третьего Всероссийского совещания заведующих кафедрами неорганической химии», состоявшегося 9–12 октября 2016 года в Иваново, была поручена группе авторов – профессорам Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова В. П. Зломанову, П. Е. Казину, А. В. Яценко и профессору Ивановского государственного химико-технологического университета Е. В. Румянцеву. Результаты работы коллектива представлены в кратком словаре [1]. Он не заменяет, а дополняет имеющиеся учебники, расширяет знания по химии. В него включены наиболее важные понятия, соответствующие современному уровню понимания химии и позволяющие на основе термодинамики сформулировать условия управления превращением вещества. Рассмотрим особенности некоторых понятий, связанных с веществом и его превращениями.

## 2. Химия и вещество

Химия играет важную роль как за счет своего места среди естественных наук, так и за счет экономической значимости и повсеместного присутствия в нашей обыденной жизни. Химия не стремится на авансцену. Однако без нее были бы невозможны многие яркие достижения в области создания новых веществ, необходимых для жизнедеятельности человека: материалы для получения и преобразования энергии, создания транспортных средств, систем коммуникации, продукты питания, лекарства, одежда и т. д. Поскольку химия везде и всюду, то о ней часто забывают, а некоторые важные понятия недооценивают. Химию определяют как науку о веществах и их превращениях. Однако понимание, что такое вещество и его превращения, оказывается недостаточно четким. Философское определение вещества как формы материи или физической субстанции констатирует его объективное существование, но не позволяет определить ус-

ловия регулирования состава, структуры и, следовательно, свойств вещества. Уточнить понятие вещества можно на основе модели атомного строения. **Вещество** (химическое) определим как совокупность взаимодействующих частиц, которая характеризуется четырьмя признаками: 1) составом – видом и соотношением количеств частиц, образующих вещество (атомов, молекул, ионов), 2) энергией их взаимодействия, 3) структурой и, наконец, 4) дисперсностью, т. е. размером частиц вещества. Указанные признаки определяют физические и химические свойства вещества. Отметим, что предлагаемое понятие вещества является новым и более четким, чем те, которые имеются в научной и учебной литературе.

## 3. Превращение вещества

Это процессы изменения состава, структуры, энергии взаимодействия и размера частиц вещества и, как следствие, его физических и химических свойств. Такие процессы назовем химическими реакциями. Иногда химическими реакциями называют процессы перераспределения электронной плотности между ядрами атомов, что не вполне верно, поскольку не учитываются изменения всех свойств вещества. В отличие от ядерных реакций, при химических реакциях ядра атомов веществ не изменяются, но происходит перераспределение электронов и ядер.

Рассмотрим особенности сначала признаков вещества, а затем термодинамики процессов его превращения.

## 4. Признаки вещества

**Состав** – это вид и количественное соотношение частиц атомов, молекул ионов и т. д.), из которых построено вещество.

При характеристике состава важным оказывается вопрос, какое вещество считать чистым. Чистое вещество – понятие относительное и связано с функциональными применениями вещества. Например, свойства полупроводников определяются концентрацией носителей заряда – электронов, дырок и их подвижностью. Критерием чистоты полупроводников оказывается соотношение между требуемой функциональной концентрацией носителей заряда и той, которая определяется свойствами вещества. Так при использовании твердого раствора  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  для детектирования инфракрасного излучения концентрация некомпенсированных носителей не должна превосходить  $10^{16} \text{ см}^{-3}$ . По-

этому в качестве чистого может рассматриваться такое вещество, в котором суммарная концентрация носителей, обусловленная примесями, нестехиометрией и т. д., будет меньше, чем  $10^{16} \text{ см}^{-3}$ , или  $10^{-4}$  ат. %.

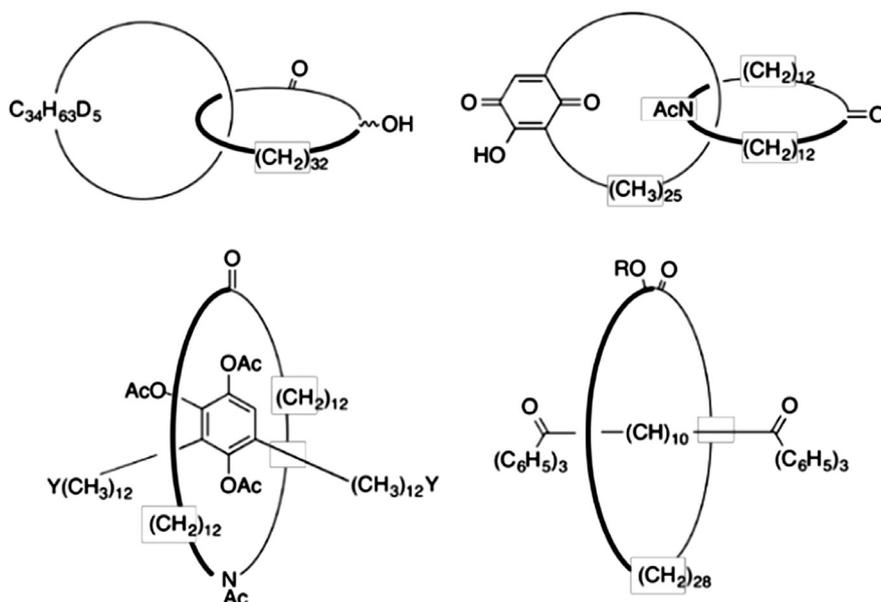
**Энергия** – количественная мера движения и взаимодействий частиц в системе, определяющая её способность совершать работу (см. п. п. 6.1 – 6.3.). Это важнейшее понятие для всех естественных наук. **Взаимодействие** – форма обмена энергией при контакте систем (веществ). Известны электрические, магнитные, гравитационные, слабые и сильные взаимодействия. Химия ограничивается анализом электростатических (в некоторых случаях учитывается и магнитные) взаимодействий ядер и электронов, атомов, молекул. Энергию таких взаимодействий удобно описать с помощью функции энергии Гиббса  $G = f(T, p, n_i)$ , поскольку её аргументы, или естественные переменные, температуру  $T$ , давление  $p$ , числа молей компонентов  $n_i$  можно измерить и фиксировать для управления химическими превращениями. Изменение энергии Гиббса ( $\Delta G$ ) включает энтальпийную ( $\Delta H$ ) и энтропийную ( $\Delta S$ ) составляющие:  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ . Первая из них ( $\Delta H$ ) характеризует обычную химическую связь, которая обусловлена электростатическим взаимодействием электронов и ядер атомов. В зависимости от распределения электронной плотности различают ионный, ковалентный и металлический типы химической связи. Тип химической связи

определяет физические и химические свойства вещества. Важная роль энтропийной составляющей ( $\Delta S$ ) наблюдается в сложных циклических соединениях «без» химической связи, например, катенанах, ротаксанах. Молекулы этих соединений состоят из двух или более циклов, продетых один сквозь другой подобно звеньям цепи (рис. 1). Взаимодействие атомов в циклах определяется ковалентной связью, т. е. величиной  $\Delta H$ . Взаимодействие же циклов обусловлено энтропийной составляющей  $\Delta S$ . Молекулы рассматриваемых соединений под действием света претерпевают структурные изменения и начинают вращаться подобно лопасти ветряка в строго заданном направлении. На основе такого эффекта были спроектированы и изготовлены молекулярные машины, за что авторы Жан-Пьер Соваж (Франция), Джеймс Фрейзер Стoddарт (США) и Бернард Феринга (Нидерланды) удостоены 108-й Нобелевской премии.

В качестве других примеров соединений «без» химической связи можно также привести молекулярные кольца Борромео, циклические ДНК.

Взаимодействие частиц в веществе обуславливает возникновение структуры - ближнего и дальнего порядка в их пространственном распределении.

**Химическое и кристаллохимическое строение** – упорядоченное размещение в пространстве частиц, образующих вещество. Свойства кристалла – энергия кристаллической решетки, электри-



**Рис. 1.** Схема строения катенанов (вверху) и ротаксанов (снизу). Шилл Г. Катенаны, ротаксаны и узлы: пер. с англ. М.: Мир, 1973. 211 с. (ил.: с. 202–208)

ческие, оптические, химические и т. д. – определяются составом и структурой кристалла. Различное же размещение в пространстве одних и тех же частиц, например, атомов углерода в алмазе и графите, приводит к различным свойствам – энергии кристаллической решетки, определяющей температуры плавления и кипения, твердость и т. д.

**Размер**, т. е. линейные (геометрические) размеры частиц вещества, влияет на соотношение величин поверхностной и объёмной энергии. Частицы вещества с размером 1–100 нм называются **наночастицами**. Энергии их поверхности и объёма сопоставимы. Это приводит к появлению у них существенно новых свойств.

## 5. Термодинамика превращения вещества

Мы изучаем химию как науку для того, чтобы понять, как нужно синтезировать вещество с необходимыми функциональными свойствами. На возможность решения этого вопроса отвечает химическая термодинамика (в дальнейшем будем говорить просто термодинамика). Реальное же осуществление превращений определяется кинетикой процессов. **Термодинамика** (греч. θερμη – «тепло», δυναμις – «сила») – наука о способах преобразования (и передачи) энергии. Особенности термодинамики связаны с тем, что она, во-первых, рассматривает только макроскопические свойства, относящиеся к достаточно большому количеству вещества, и, во-вторых, не изучает процессы во времени и исследует только равновесные процессы. Вопросы неравновесной термодинамики рассмотрены в [3].

Что же нужно знать нам, преподавателям, и чему мы должны научить студентов, чтобы сознательно управлять превращением вещества? – Термодинамика отвечает на этот вопрос следующим образом. Нужно уметь оценить:

1. Возможность самопроизвольного (без затрат энергии из окружающей среды) осуществления процессов.

2. Знак и величину теплового эффекта химической реакции.

3. Равновесный состав реакционной среды.

Ответы на поставленные вопросы можно дать с помощью математической модели, основанной на понятиях и законах термодинамики. Поэтому сначала рассмотрим основные понятия и законы термодинамики.

## 6. Основные понятия термодинамики

**Система** – объект (предмет) исследования термодинамики. То, что находится вне систе-

мы, называется **окружающей средой**. Система и окружающая среда способны обмениваться между собой энергией и веществами. Систему, которая может обмениваться с окружающей средой и веществом, и энергией, называют **открытой**. Если обмен веществом системы с окружением становится невозможным, то система окажется **закрытой**. В **изолированных** системах с окружающей средой отсутствует обмен как веществом, так и энергией.

**Состояние системы** определяется набором некоторых переменных. Все они взаимосвязаны. Для удобства построения математических моделей их условно делят на независимые переменные и их функции. По аналогии с математикой первые называют *аргументами*, или *координатами состояния*. Различают два типа переменных: *интенсивные* и *экстенсивные*. Интенсивные параметры, например, температура и давление, отражают индивидуальные свойства вещества и не зависят от его количества. Экстенсивные параметры характеризуют конкретный образец вещества и пропорциональны его количеству. Их значение, например объем, масса, определяется суммированием по всем частям системы. Для определения состояния системы необходимо, чтобы среди координат (параметров) находилась хотя бы одна экстенсивная.

Особое место среди координат, определяющих состояние системы, занимают переменные, характеризующие количественный состав системы. Минимальный набор веществ, достаточный для характеристики состава системы, называют **компонентами**. Для однозначной качественной и количественной характеристики состава они должны удовлетворять следующим требованиям [2]: а) независимости, т. е. невозможности получения одних компонентов из других, б) полноте описания концентрационной зависимости свойств вещества; в) сохранению условий электронейтральности и материального баланса в системе.

**Работа** – форма (способ) передачи энергии. Для совершения работы необходимо преодолеть сопротивление внешней силы  $F$ . Если же на систему не действуют внешние силы, то она и не совершает работу. Величину работы  $\delta W$  представляют как произведение преодолеваемой силы  $F$  на изменение  $dX$  соответствующей координаты  $X$ :  $\delta W = FdX$ . Символ вариации  $\delta$  означает бесконечно малые количества работы  $W$ . Известны разные виды работы, например, механическая, тепловая, «химическая» и т. д. Отметим, что ра-

бота в отличие от внутренней энергии не является функцией состояния, а зависит от пути, по которому совершается процесс. Работа измеряется в тех же единицах, что и энергия  $U$ . В системе СИ такой единицей оказывается джоуль (Дж). Иногда величины  $U$  и  $W$  выражают в калориях (кал): 1 кал = 4.1840 Дж.

**Теплота** – форма (способ) передачи энергии от более нагретой системы к менее нагретой путем теплообмена, т.е. в результате хаотичного столкновения частиц. В термохимии (см. п. 9), в отличие от термодинамики, теплота считается положительной, если она выделяется в окружающую среду, и отрицательной, если поглощается. Если считать температуру ( $T$ ) силой (мерой воздействия), энтропию ( $S$ ) (определение понятия энтропия рассматривается в разделе 7.2) координатой, то произведение  $TdS = \delta W_{\text{тепл}}$  можно рассматривать как *тепловую работу*, или количество переданной теплоты.

«**Химическая работа**» – это работа\*  $\delta W_{\text{хим}} = \sum_i \mu_i dn_i$ , которая совершается при превращении (*химической реакции*) некоторого числа молей  $n_1$  одного вещества в  $n_2$  молей другого вещества. Здесь в качестве силы  $F$  выступает химический потенциал  $\mu_i$  (см. п. 6.6), а как изменение координаты  $X$  – изменение числа молей  $dn_i$ . **Химический потенциал**  $\mu_i$  – характеристика «скорости» изменения внутренней энергии  $U$  (энтальпии  $H$ , энергии Гельмгольца  $F$ , энергии Гиббса  $G$ ) системы при добавлении к ней одного моля  $i$ -ого компонента (см. п. 6.2) при фиксированных значениях других аргументов.

$$\mu_i = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,k \neq i} . \quad (1)$$

## 7. Основные законы термодинамики

Логика сложной на первый взгляд структуры понятий и определений термодинамики можно пояснить, если посмотреть, как она работает, например, при решении основной задачи химии – предсказать результат превращения исходных веществ, взятых в определенном соотношении и помещенных в заданные условия, в продукты. Математическую модель, позволяющую решить основные задачи термодинамики, можно составить, используя основные начала (законы) термодинамики.

\* Кавычки указывают на некоторую условность понятия, так как при превращении одних веществ в другие совершаются не только химическая, но и тепловая, и механическая работы

**Первый закон** (начало) термодинамики обычно записывается в виде:

$$dU = \delta Q + \delta W . \quad (2)$$

Он утверждает, что внутренняя энергия  $U$  изолированной системы постоянна. В неизолированной системе она может изменяться за счет того, что среда совершает работу  $\delta W$  над системой и передает ей теплоту  $\delta Q$ . Отметим, что, согласно рекомендации ИЮПАК, положительными\*\* изменениями следует считать те, которые увеличивают внутреннюю энергию системы).

Как уже отмечалось, **теплота – форма** (способ) передачи энергии путем теплообмена, а произведение  $TdS = \delta W_{\text{тепл}}$  можно рассматривать как *тепловую работу*  $\delta W_{\text{тепл}}$ , или количество переданной теплоты. Таким образом, первый закон о постоянстве внутренней энергии системы можно записать в виде:

$$dU = \sum W_i , \quad (3)$$

т.е. за счет изменения внутренней энергии  $dU$  система может совершать различного рода работы  $W_i$ .

Для открытых систем первый закон термодинамик записывают в виде уравнения (4):

$$dU = \delta Q + \delta W_{\text{мех}} + \sum \mu_i dn_i , \quad (4)$$

где последнюю сумму называют «химической работой» (см. п. 6.5). Она характеризует процесс переноса вещества между системой и её окружением.

Первый закон термодинамики указывает на возможность протекания процессов, но не говорит об их направлении, о том, какие из процессов протекают самопроизвольно. Ответ на этот вопрос дает **второй закон термодинамики**. Для этого вводится новая переменная – **энтропия**  $S$ . Она используется как один из параметров (координат), определяющих состояние системы. Её изменение  $dS$  при обратимом процессе равно отношению теплового эффекта  $\delta Q$  процесса к температуре  $T$ , при этом согласно рекомендации ИЮПАК величина  $\delta Q$  считается положительной, если теплота поступает в систему из окружающей среды:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} . \quad (5)$$

В системе СИ размерность энтропии (энергия : температура) = Дж·К<sup>-1</sup>. Знак и величина

\*\* Иногда встречается другая система знаков. Например, работа считается положительной, если она совершается системой над окружающей средой.

изменения энтропии определяют направление процесса. Если в изолированной системе энтропия возрастает  $dS > 0$ , то процесс происходит самопроизвольно, т. е. необратимо. Равновесию же соответствует максимум и постоянство энтропии.

Какой смысл имеет понятие *энтропия*? – Ответ на этот вопрос можно получить с помощью статистической термодинамики. Для оценки меры (величины) вероятности того или иного состояния используют **термодинамическую вероятность**  $w$ . Величина её равна числу способов, с помощью которых  $N$  частиц можно разместить по доступным для них  $N_1, N_2, N_3, \dots, N_i$  микросостояниям\*:

$$w = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_i!}, \quad (6)$$

где знак факториала означает произведение  $N! = 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot \dots \cdot N$  и  $0! = 1$ . Для иллюстрации понятия термодинамической вероятности  $w$  рассмотрим два макросостояния\*\* системы из шести частиц ( $N = 6$ ), которые могут разместиться по трем ( $i = 3$ ) микросостояниям (ячейкам). Пусть в первом макросостоянии все шесть частиц окажутся в одной ячейке. Этому случаю соответствует термодинамическая вероятность  $w_1 = \frac{6!}{6!0!0!} = 1$ .

Во втором макросостоянии шесть частиц будут распределены равномерно по трем ячейкам. Вероятность второго макросостояния равна  $w_2 = \frac{6!}{2!2!2!} = 90$ . Очевидно, что равномерное распределение в 90 раз более вероятно, чем неравномерное. Л. Больцман предложил, что самопроизвольными процессы бывают тогда, когда конечное состояние более вероятно, чем исходное, т. е. когда конечное макросостояние может быть достигнуто большим числом микросостояний. Вспомним, что самопроизвольный процесс в изолированной системе характеризуется увеличением энтропии  $dS > 0$ .

Термодинамическая вероятность  $w$  связана с энтропией  $S$  соотношением (7):

$$S = k \ln w, \quad (7)$$

\* Макросостояние – состояние системы из большого числа частиц.

\*\* Микросостояние – это состояние системы, определяемое одновременным заданием трех координат  $x, y, z$  и трех импульсов  $p$ , или тремя произведениями массы  $m$  на вектор скорости:  $\vec{p}_x = m\vec{v}_x, \vec{p}_y = m\vec{v}_y, \vec{p}_z = m\vec{v}_z$  всех составляющих систему частиц.

где  $k$  – постоянная Больцмана. Таким образом становится ясным физический смысл энтропии. Как и термодинамическая вероятность, она называется **мерой** стремления системы к равновесию. Увеличение энтропии соответствует переходу системы к тому состоянию, вероятность которого наибольшая.

**Третий закон термодинамики.** В отличие от внутренней энергии  $U$ , для энтропии можно определить абсолютное значение. Эта возможность появляется при использовании третьего закона термодинамики, который формулируется следующим образом: энтропия идеального (не содержащего нарушений структуры, или дефектов) кристалла при 0 К равна нулю.

Для составления математической модели, позволяющей решить основные задачи термодинамики, нужно выбрать функцию состояния и аргументы, которые её определяют, например,  $G = f(T, p, \text{состав})$ . Далее проанализировать её форму и определить координаты экстремумов (минимумов или максимумов), и тем самым решить поставленные задачи. Для выбора нужной функции объединяют (Дж. Гиббс) уравнения (2), (4) и (5), представляющие первый и второй законы, в одно фундаментальное уравнение (8).

$$dU = TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i. \quad (8)$$

Отметим две важные особенности уравнения (8).

1. В нем изменение энергии  $dU$  выражено через сумму однотипно построенных произведений сил  $F$ , в качестве которых выступают  $T, p, \mu_i$ , на изменения координат  $dS, dV$  и  $dn_i$ . Каждое из произведений представляет работу: произведение  $TdS = W_{\text{тепл}}$  – тепловую, произведение  $pdV = W_{\text{мех}}$  – механическую и произведение  $\sum \mu_i dn_i = W_{\text{хим}}$  – «химическую» работы. Таким образом, первый закон термодинамики как закон сохранения энергии можно сформулировать так: внутренняя энергия  $U$  системы постоянна и может быть превращена в тепловую, механическую, химическую и другие виды работы:

$$U = \sum W_i. \quad (3)$$

2. В уравнении (8) внутренняя энергия  $U$  оказывается функцией аргументов – энтропии  $S$ , объёма  $V$  и числа  $n_i$  молей компонентов. Однако при практическом использовании с некоторыми из аргументов работать неудобно, например, нельзя измерить и проконтролировать энтропию  $S$ , поэтому для перехода к аргументам, которые можно измерить и фиксировать, а так-

же для решения практических задач, вводят новые функции, связанные с внутренней энергией:

$$\text{энтальпию } H = U + pV, \quad (9),$$

$$\text{энергию Гельмгольца } F = U - TS \quad (10)$$

$$\text{и энергию Гиббса } G = H - TS. \quad (11)$$

После дифференцирования уравнений (9)–(11) и заменяя в полученных соотношениях  $dU$  выражением (8), приходим к новым функциям состояния  $H = f(S, p, n_i)$ ,  $F = f(T, V, n_i)$  и  $G = f(T, p, n_i)$ :

$$dH = TdS + Vdp + \sum \mu_i dn_i, \quad (12)$$

$$dF = -SdT - pdV + \sum \mu_i dn_i, \quad (13)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i. \quad (14)$$

Для практических термодинамических расчетов важна функция Гиббса  $G = f(T, p, n_i)$ , поскольку аргументы, или естественные переменные,  $T, p, n_i$  в уравнении (14) можно измерить и фиксировать для управления химическими превращениями.

Рассмотрим использование уравнений (11)–(14) для решения трех основных задач термодинамики. Начнем с решения первой задачи.

### 8. Возможность самопроизвольного (без затраты энергии извне) протекания процесса

Если переписать уравнение (8) так, чтобы энтропия  $S$  оказалась функцией состояния, а в качестве аргументов – внутренняя энергия  $U$ , объём  $V$  и числа молей  $n_i$  компонентов, т.е. если  $S = f(U, V, n_i)$ , то первое достаточное условие самопроизвольного протекания процесса формулируется так: если энтропия изолированной системы увеличивается  $(dS)_{U,V,n_i} > 0$ , то процесс может происходить самопроизвольно. В состоянии равновесия эта функция достигает максимума и остается постоянной  $(dS)_{U,V,n_i} = 0$ .

Для оценки возможности самопроизвольного протекания процесса удобно выбрать функцию Гиббса  $G = f(T, p, n_i)$ , поскольку её аргументы (или естественные переменные) температуру  $T$ , давление  $p$ , число молей  $n_i$  можно измерить и фиксировать для управления химическими превращениями. Почему это так? – Дело в том, что самопроизвольными называют те процессы, которые могут произвести работу  $W$ . Когда эта возможность исчезает, то наступает равновесие  $\Delta G = 0$ . Когда же  $\Delta G < 0$  при постоянных  $T, p, n_i$ , то система может совершить «химическую» работу по превращению  $n_1$  молей исходных в  $n_2$  молей конечных

веществ:  $(\Delta G)_{p,T} = (W_{\text{хим}})_{p,T}^{\max} = \sum \mu_i dn_i$ , и процесс происходит самопроизвольно,  $dn_2 > 0$ . По мере протекания процесса и приближения системы к равновесию её «работоспособность» уменьшается.

### 9. Тепловой эффект химической реакции. Термохимия

Так как внутренняя энергия продуктов и исходных веществ неодинакова, то при химических превращениях (химических реакциях) происходит изменение энергии. Оно может происходить в виде выделения или поглощения теплоты  $\delta Q$  и совершения тепловой работы. Теплота реакции (см. п. 6.4.) оказывается значительной и её можно непосредственно измерить. Науку, которая изучает теплоты химических реакций, называют *термохимией*. Вопросы термохимии подробно рассмотрены в [3–5].

### 10. Расчет равновесного состава реакционной среды. Химическое равновесие

Задача определения состава равновесной смеси при превращении одного вещества в другое является важнейшей в химии. Её решение при постоянной температуре  $T = \text{const}$  рассмотрим на примере взаимодействия идеальных газов (реакция (15))\*:



Для этого оценим зависимость изменения энергии Гиббса  $\Delta_r G$  реакции (15) от реальных условий – парциальных давлений  $p_i^*$  (состава), общего давления  $p$  и температуры  $T$ . При принятых допущениях химический потенциал каждого участника реакции (15) можно представить уравнением (16):

$$\mu_i(p, T) = \mu_i^0(T) + RT \ln p_i^*, \quad (16)$$

где  $p_i^*$  – приведенное давление:  $p_i^* = \frac{p_i}{p^0}$ , где  $p^0$  –

1 бар. Тогда изменение энергии Гиббса  $\Delta_r G$  процесса (15) запишется в виде выражения (17):

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= c\mu_C + d\mu_D - a\mu_A - b\mu_B = \\ &= c\mu_C^0 + d\mu_D^0 - a\mu_A^0 - b\mu_B^0 + RT \ln \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} = \\ &= \Delta_r G^0 + RT \ln \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}. \end{aligned} \quad (17)$$

\* Вещества А, В, С и D находятся в таких количествах, что убыль одних и образование других веществ не изменяют состав и условия существования системы.

Выражение (17) называют **уравнением изотермы реакции**. Термин изотерма означает одинаковость температуры в начальном и конечном состояниях процесса. В процессе же перехода системы из одного состояния в другое температура может изменяться. Первое слагаемое в уравнении (17) представляет собой изменение стандартной энергии Гиббса реакции (15). При равновесии  $\Delta_r G = 0$  и получаем, что:

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}. \quad (18)$$

Под знаком логарифма в последнем выражении стоит отношение произведений равновесных парциальных давлений конечных и исходных веществ в реакции (15). Эту величину называют **константой равновесия** реакции в газовой фазе. Она характеризует глубину протекания процесса. Если  $K_p > 1$ , то равновесие (15) смещено в сторону продуктов реакции и, наоборот, при  $K_p < 1$  – в сторону исходных веществ. Введение константы равновесия  $K_p$  позволяет переписать уравнения (18) и (17) в виде:

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K_p, \quad (19)$$

$$\Delta_r G = -RT \ln K_p + RT \ln \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}. \quad (20)$$

Указанные соотношения важны для решения практических задач термодинамики –

- (1) оценки направления процесса превращения,
- (2) определения равновесного состава и
- (3) изменения состава равновесной реакционной смеси при вариации внешних условий – температуры, давления, соотношения взаимодействующих веществ.

Эти задачи решаются следующим образом

1. Направление процесса можно оценить по знаку  $\Delta_r G$ , если известны константа равновесия (или стандартные термодинамические свойства участников процесса) и парциальные давления исходных веществ в момент их смешивания.

2. Равновесный состав смеси можно определить, не проводя эксперимент, если известны справочные термодинамические данные для расчета  $\Delta_r G$ .

3. Под знаком логарифма в выражениях (17) и (20) стоит отношение произведений текущих парциальных давлений, которые фиксируются и контролируются экспериментатором. Учитывая

этот факт, а также известные температурную и барическую зависимости констант равновесия, отметим, что уравнение (20) предоставляет возможность управления составом реакционной смеси с помощью внешних условий.

Отметим две важные особенности уравнения (20):

а) Изменяя соотношение текущих парциальных давлений, с его помощью можно оценить температуру, когда происходит смена знака от  $\Delta_r G > 0$  к условию  $\Delta_r G < 0$ , т. е. когда происходит смена несамопроизвольного процесса на самопроизвольный.

б) Разность слагаемых в уравнениях (17) и (20) характеризует отклонение системы от равновесия и может рассматриваться как **пересыщение**. Это очень важная особенность, так как устанавливается связь термодинамики и кинетики. Например, по величинам пересыщения можно оценивать скорость образования и роста зародышей новой фазы, что необходимо при синтезе материалов с заданным составом и свойствами.

В зависимости от условий проведения процесса константу равновесия можно выразить не только через парциальные давления (активности), но и через другие переменные, например, мольную долю или молярность, что рассматривается в [3].

Как отмечалось, равновесию процесса превращения веществ отвечает минимум энергии Гиббса системы, который соответствует условию  $\Delta_r G = 0$ . Современные вычислительные программы дают возможность находить минимум энергии Гиббса системы и, соответственно, оценивать состав равновесной реакционной смеси при большом числе переменных. Это позволяет рассчитывать химические равновесия в самом общем виде. Для этого достаточно задать лишь элементный состав системы и указать все возможные вещества, которые могут образоваться из указанных элементов [3].

### Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

**Список литературы**

1. Зломанов В. П., Казин П. Е., Яценко А. А., Румянцев Е. В. *Краткий словарь «Основные химические понятия»*. Санкт-Петербург: Лань; 2020. 52 с.
2. Воронин Г. Ф. *Основы термодинамики*. М.: МГУ; 1987. 192 с.
3. Ермин В. В., Каргов С. И., Успенская И. А., Кузьменко Н. Е., Лунин В. В. *Основы физической химии; Учебное пособие ч. 1. Теория. 2-е изд. перераб. и доп.* М.: БИНОМ; 2013. 320 с.
4. Горшков В. И., Кузнецов И. А. *Основы физической химии. 3-е изд. перераб. и доп.* М.: Изд-во «БИНОМ. Лаборатория знаний»; 2006. 407 с.
5. Тамм М. Е., Третьяков Ю. Д. *Неорганическая химия. Т. 1. Физико-химические основы неорганической химии*. М.: Изд. центр «Академия»; 2012. 240 с.

**Информация об авторах**

*Зломанов Владимир Павлович*, д. х. н., профессор, кафедра неорганической химии химического факультета, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-0327-4715>

zlomanov1@mail.ru

*Казин Павел Евгеньевич*, д. х. н., профессор, кафедра неорганической химии химического факультета, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-1415-2190>

*Яценко Александр Васильевич*, д. х. н., профессор, кафедра общей химии химического факультета, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-8742-8779>

*Поступила в редакцию 02.02.2022; одобрена после рецензирования 03.03.2022; принята к публикации 15.04.2022; опубликована онлайн 25.06.2022.*