

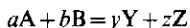
Если хим. реакцию записать в общем виде:

$$\sum_i \nu_i x_i = 0,$$

то условия равновесия принимают вид

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0.$$

Для хим. реакции в газе



из условия равновесия следует

$$\frac{p_Y^y p_Z^z}{p_A^a p_B^b} = K_p(T),$$

где p_Y, p_Z, p_A, p_B — парциальные давления соответственно конечных и исходных продуктов реакции; K_p — константа химического равновесия, зависящая только от темп-ры. Для неё имеет место уравнение Вант-Гоффа:

$$\frac{d \ln K_p(T)}{dT} = \frac{\Delta H^0}{R},$$

где ΔH^0 — изменение энтальпии в реакции.

Для гомогенных хим. реакций в жидкой фазе можно использовать ур-ния для газовой фазы, если ввести т.н. коэффициенты активности (см. *Фугитивность*) компонентов:

$$f_i = f_i(T, p, x_1, \dots, x_{m-1}). \quad (4)$$

Для идеального газа коэф. активности равен 1. Введение коэф. активности, характеризующих отклонение реального газа от идеального, даёт возможность проводить термодинамич. расчёты хим. реакций с использованием эксперим. данных для *термодинамических потенциалов*.

Применяя метод Гиббса в теории диссоциации, В. Нернст (W. Nernst) вывел закон распределения концентраций для диссоциированных веществ. Исходя из теории хим. равновесия, он установил теорему об универсальном поведении энтропии при стремлении темп-ры к абс. нулю (см. *Третье начало термодинамики*).

Критерий равновесия Гиббса как экстремум соответствующего термодинамич. потенциала ещё недостаточен для того, чтобы сделать заключение об устойчивости соответствующего состояния. Из общего критерия равновесия Гиббса следует, что для этого требуется знание поведения вторых вариаций термодинамич. потенциалов.

Условие устойчивости системы в энергетическом выражении для гомогенной системы можно представить в виде неравенства

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} (\delta S)^2 + 2 \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial n} \delta S \delta n + \frac{\partial^2 U}{\partial n^2} (\delta n)^2 > 0,$$

что возможно тогда и только тогда, когда определитель и гл. миноры матрицы

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} & \frac{\partial^2 U}{\partial n \partial S} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial n} & \frac{\partial^2 U}{\partial n^2} \end{vmatrix}$$

положительны. Отсюда следуют условия термич. и механич. устойчивости системы:

$$c_p > 0, \quad \kappa_s = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_s > 0$$

(c_p — теплоёмкость при пост. давлении p , κ_s — адиабатич. сжимаемость). Из условий устойчивости следует *Ле Шателье — Брауна принцип*: система, находящаяся в равновесии, реагирует на внеш. воздействие т.о., чтобы уменьшить это воздействие.

Условие устойчивости хим. реакции можно получить, если ввести вместо n_i новую переменную:

$$dn_i = \nu_i d\xi,$$

где ξ — число пробегов реакции. Тогда необходимое и достаточное условие стабильности системы примет вид неравенства для энергии Гиббса ΔG :

$$[\Delta G]_{T,p} > \left(\sum_i \nu_i \mu_i \right) \Delta \xi;$$

из этого неравенства можно получить и др. критерии устойчивости термодинамич. системы.

Две сосуществующие фазы при изменении параметров состояния приходят в равновесие. Однокомпонентные системы жидкость — пар имеют одну критич. точку, выше к-рой невозможно сконденсировать пар (см. рис. в ст. *Кипение*). Кривые, на к-рых расположены сосуществующие фазы жидкости и пара, наз. кривыми сосуществования, или бинодалими. На каждой изотерме $p(V)$ между минимумом и максимумом расположены нестабильные состояния; кривая, соединяющая минимумы и максимумы и ограничивающая нестабильную область, наз. спинодалью. Область между спинодалью и бинодалью соответствует только *метастабильным состояниям*, т.е. перегретой жидкости или пересыщенному пару.

В эл.-хим. системах (водных растворах электролитов, расплавах солей) при отсутствии разности электр. потенциала имеет место условие нейтральности:

$$\sum_i Z_i n_i = 0,$$

где Z_i — валентности ионов, сумма берётся по всем i видам ионов. Чтобы сформулировать условия электр. равновесия гетерогенной эл.-хим. системы, нужно в ур-нии Гиббса учесть полную вариацию внутр. энергии:

$$\delta \tilde{U} = \delta U + \delta U^{(e)},$$

где \tilde{U} — полная внутр. энергия, $U^{(e)}$ — её электр. часть, вариация к-рой

$$\delta U^{(e)} = F \sum_i Z_i \delta n_i$$

(F — *Фарадея постоянная*, равная заряду одного моля одновалентных ионов, $F = 96487$ К/моль). Обобщённое фундам. ур-ние принимает вид

$$d\tilde{U} = TdS - pdV + \sum_i \tilde{\mu}_i dn_i,$$

где $\tilde{\mu}_i = \mu_i + Z_i F\phi$ — эл.-хим. потенциал, ϕ — электр. потенциал. Это ур-ние вместе с дополнит. условиями позволяет исследовать все термодинамич. свойства эл.-хим. систем.

К X . т. относится также неравновесная термодинамика с хим. реакциями.

Лит.: Де Гроот С., Мазур П., *Неравновесная термодинамика*, пер. с англ., М., 1964; Мюнкстер А., *Химическая термодинамика*, пер. с нем., М., 1971; Исаев С. И., *Курс химической термодинамики*, М., 1975; Гиббс Дж., *О равновесии гетерогенных веществ*, в его кн.: *Термодинамика. Статистическая механика*, пер. с англ., М., 1982; Зубарев Д. Н., *Научное творчество Дж. Гиббса*, там же.

ХИМИЧЕСКИ ПЕКУЛЯРНЫЕ ЗВЁЗДЫ — звёзды с аномалиями хим. состава атмосфер. Термин « X . п. з.» возник в 30-х гг. применительно к особой группе звёзд с аномальными спектрами, расположенных на *Герцишпрунга — Расселла диаграмме* в верх. части гл. последовательности (ГП). Сейчас эти звёзды наз. X . п. з. верхней части ГП (СР-, или Ар-звёзды). Часто под X . п. з. подразумевают именно эту группу звёзд, хотя это понятие шире.

Хим. состав космич. объектов в общем случае зависит от их природы и возраста (или эволюц. стадии). За стандартный космич. хим. состав принят хим. состав солнечной атмосферы (см. *Распространённость элементов*). Это определяется следующими причинами: прилб. такой же хим. состав имеет большая часть звёзд в нашей и др.