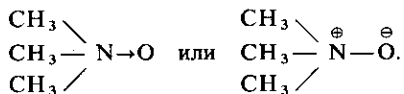




Неподелённые пары могут осуществить Х.с. при условии, что у вступающего в неё др. атома не заполнена внеш. электронная оболочка (электронный «пробел»). Такого рода связь является разновидностью ковалентной связи и наз. координационной Х.с. (или донорно-акцепторной связью). Она изображается стрелкой, направленной в сторону отрицательно заряженного атома (акцептора), к-рую иногда заменяют простой чертой, обозначая при этом знаки заряда у атомов:



Методы исследования Х.с. предполагают сочетание теории с экспериментом. В совр. теоретич. расчётах используют формализм *матрицы плотности*, позволяющий характеризовать одночастичные состояния для систем, содержащих неск. разных или тождественных частей.

Характер Х.с. влияет на мн. свойства вещества, исследование к-рых позволяет получить информацию о Х.с. К эксперим. методам изучения Х.с. относятся разл. виды спектроскопии (см., напр., *Инфракрасная спектроскопия*, *Молекулярные спектры*, *Спектры кристаллов* и др.), дифракционные методы (см. *Рентгеновский структурный анализ*, *Электронография*, *Нейтроннография*), магнетохимия, химическая кинетика, резонансные методы (ЭПР, ЯМР) и др.

Лит.: Давыдов А. С., *Квантовая механика*, 2 изд., М., 1973; Слэтер Дж., *Электронная структура молекул*, пер. с англ., М., 1965; Синаюглу О., *Многоэлектронная теория атомов, молекул и их взаимодействий*, пер. с англ., М., 1966; Берсукер И. Б., *Электронное строение и свойства координационных соединений*, 3 изд., Л., 1986; Губанов В. А., Жуков В. П., Литинский А. О., *Полуэмпирические методы молекулярных орбиталей в квантовой химии*, М., 1976; Дмитриев И. С., Семенов С. Г., *Квантовая химия — ее прошлое и настоящее*, М., 1980.

Л. Ф. Уткина.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА — раздел *термодинамики*, изучающий хим. и физ.-хим. процессы в разл. фазах вещества. Х.т. включает теорию хим. равновесия, хим. превращений и фазовых переходов в системах при наличии в них хим. реакций.

Теоретич. фундаментом Х.т. является метод Гиббса, к-рый позволяет формулировать условия *равновесия термодинамического* в наиб. общей и удобной для применения форме (до разработки этого метода для каждой конкретной задачи приходилось строить вспомогат. обратимый цикл). Согласно Дж. У. Гиббсу (J. W. Gibbs), для равновесия любой термодинамич. системы необходимо и достаточно, чтобы вариация энтропии δS была не положительна при фиксированной внутр. энергии U или чтобы была не отрицательна вариация внутр. энергии δU при фиксированном значении энтропии S , т.е. при

$$(\delta S)_U \leq 0 \quad \text{или} \quad (\delta U)_S \geq 0;$$

знаки «меньше» или «больше» соответствуют устойчивому равновесию, а знаки равенства — безразличному (лабильному) равновесию. Вариация энтропии характерна для спещифич. термич. возмущений, а второй критерий равновесия $[(\delta U)_S \geq 0]$ аналогичен условию равновесия механич. системы (см. *Возможных перемещений принцип*), причём внутр. энергия U при этом аналогична потенц. энергии механич. системы и имеет экстремальное значение при дополнит. условии постоянства энтропии и полного объёма системы V .

Для формулировки задачи о равновесии гетерогенных и многокомпонентных термодинамич. систем Гиббс ввёл понятие *фазы*, т.е. совокупности гомогенных (однородных) частей гетерогенной (неоднородной) системы, одинаковых по всем физ. и хим. свойствам независимо от кол-ва вещества и существования или отсутствия разделяющих

поверхностей между отд. фазами. Фаза может быть охарактеризована её энтропией или внутр. энергией, зависящими лишь от свойств и состояния фазы. Вещества, из к-рых состоит система, являются её независимыми составными частями — *компонентами*, к-рые могут обратимо переходить из одной фазы в другую.

Внутр. энергия каждой фазы может меняться не только за счёт изменения её энтропии S и объёма V , но и за счёт изменения числа молей n_i её компонентов. Согласно 2-му началу термодинамики,

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i,$$

где p — давление, μ_i — *химический потенциал*, m — число компонентов. Это ур-ние наз. *фундаментальным уравнением Гиббса*. Из него следует, что

$$U = U(S, V, n_1, \dots, n_m),$$

а хим. потенциал $\mu_i = (\partial U / \partial n_i)_{S, V}$ в предположении, что все параметры, кроме n_i , постоянны; физ. смысл хим. потенциала — работа по перенесению вещества, к-рую нужно совершить, чтобы увеличить массу данного компонента в фазе на единицу при условии постоянства её энтропии, объёма, а также масс всех остальных её компонент. Фундам. ур-ние имеет место для каждой фазы системы, совокупность этих ур-ний полностью определяет термодинамич. состояние системы.

Параметры состояния $T, p, \dots, \mu_1, \dots$ являются интенсивными, не зависящими друг от друга и связанными *Гиббса — Дюгема уравнением*:

$$SdT - Vdp + \sum_{i=1}^m n_i d\mu_i = 0.$$

Применяя общий критерий равновесия при дополнит. условиях постоянства энтропии, объёма и массы каждого из компонентов, получим условие полного равновесия гетерогенной системы: равенство во всех фазах системы темп-ры, давления и хим. потенциалов для каждого компонента. Если хим. потенциалы не равны, то вещество стремится перейти в фазу с наимизшим хим. потенциалом; т.о., хим. потенциал играет такую же роль для равновесия фаз, как и темп-ра для теплового равновесия термодинамич. системы.

Если число независимых переменных в ур-ниях Гиббса — Дюгема для равновесной системы не превышает числа этих ур-ний, то выполняется *Гиббса правило фаз*: число фаз, существующих в равновесии, не может превосходить число независимых компонент более чем на два. Макс. число сосуществующих фаз достигается при равенстве числа переменных числу ур-ний. Правило фаз Гиббса определяет число независимых переменных, к-рые можно изменять, не нарушая равновесия (число термодинамических *степеней свободы*). Для выполнения правила фаз Гиббса необходимо, чтобы каждая фаза была однородна во всём своём объёме, их размеры были достаточными, чтобы поверхностными натяжениями можно было бы пренебречь, а каждый компонент мог беспрепятственно проходить через поверхность раздела фаз, т.е. в системе должны отсутствовать полупроницаемые перегородки. Правило фаз Гиббса является основой физ.-хим. анализа сложных систем и классификации разл. случаев хим. равновесия.

Термодинамич. равновесие систем, в к-рых возможны хим. реакции, также описывается с помощью метода Гиббса, если в качестве ур-ний связи при экстремуме к.-л. из термодинамич. потенциалов учесть дополнительно ур-ния баланса вещества при хим. реакции (ур-ния хим. реакции). Напр., при хим. реакции



где a, b, c, y, z — целые числа, A, B, C, Y, Z — символы хим. веществ, в состоянии термодинамич. равновесия должно быть выполнено условие

$$a\mu_A + b\mu_B + c\mu_C = y\mu_Y + z\mu_Z.$$