

# ОТ РЕДАКТОРА РУССКОГО ПЕРЕВОДА

## I

Фундаментальное руководство И. Пригожина и Р. Дефэя по химической термодинамике по содержанию и способу изложения во много отличается от других изданий, посвященных этой теме. Особенный интерес представляет последовательно развитый на основе метода Де Донде подход к химической реакции как к необратимому по существу своему процессу. Уместно отметить, что метод Де Донде ранее на русском языке не излагался. Особое внимание читателя, несомненно, привлекут также главы, посвященные термодинамической устойчивости, теоремам модерации и безразличным состояниям. Нельзя не упомянуть об образцовом изложении авторами феноменологической термодинамики растров и основ их современной молекулярной теории.

Несмотря на то что некоторые из рассматриваемых в книге вопросов более сложны, чем это обычно принято в учебных пособиях по химической термодинамике, простота и ясность изложения позволяют рекомендовать ее для первоначального ознакомления с предметом. Поэтому книга будет полезна не только широкому кругу специалистов, особенно в области физической химии, биохимии и молекулярной физики, но и аспирантам и студентам.

«Химическая термодинамика» вышла впервые на французском языке более 20 лет назад. Настоящий перевод выполнен с английского издания 1954 г., снабженного авторскими дополнениями. Кроме того, специально для русского издания И. Пригожиным написано приложение «О современном развитии неравновесной термодинамики».

Необходимые в отдельных случаях разъяснения и указания на новую литературу вынесены нами в подстрочные примечания.

Главы X—XIII переведены М. М. Андрушкевичем, главы III—V, XVIII и приложение 2 — Я. М. Бужданом, введение, главы I, II, XX—XXIII и приложение 1 — В. А. Михайловым, главы VI—IX, XIX, XXIX — В. С. Музыкантовым, главы XIV—XVII — В. И. Тимошенко, главы XXIV—XXVIII — С. К. Харченко.

Январь 1965 г.

## II

Первое русское издание «Химической термодинамики» И. Пригожина и Р. Дефэя (Новосибирск: Наука, 1966) давно стало библиографической редкостью. В нашей стране вследствие малого тиража эта книга, к сожалению, не оказала на преподавание химической термодинамики и научные взгляды специалистов столь же сильного влияния, как это было в странах Запада, хотя и там еще нередко склонны смотреть на протекающую в пробирке химическую реакцию как на процесс, сопровождающийся совершением некоторой работы. Выход второго (репринтного) русского издания будет способствовать дальнейшему распространению в России и странах СНГ идей созданной Т. Де Донде брюссельской термодинамической школы, самым ярким представителем которой стал И. Пригожин.

В репринтное издание не вносят изменения. Поэтому читатель иногда встретит вышедшие из употребления термины, например: число молей (теперь — количество вещества), свободная энергия Гиббса (теперь — энергия Гиббса), молекулярный вес (теперь — молекулярная масса) и др. Кроме того, надо отметить, что в современной термодинамике редко используется понятие химической постоянной идеального газа (с. 131 и далее), а процессы с большим числом конкурирующих реакций, подобные разложению гексана (с. 119 и далее), ныне являются объектом компьютерного моделирования.

Изложение материала в книге непосредственно опирается на законы термодинамики, но сами эти законы детально не обсуждаются. В связи с этим в книгу в качестве дополнения включена моя статья «Основания химической термодинамики», написанная по материалам нескольких первых лекций курса химической термодинамики, которые я читал в Новосибирском и Кемеровском университетах в 1963—1982 гг.

Коллектив переводчиков длительное время искал возможность переиздания этой книги. Поэтому я не могу не выразить нашу глубокую благодарность издательству «БИНОМ. Лаборатория Знаний» в лице генерального директора М. Н. Бородина, Российскому фонду фундаментальных исследований, академику Ю. Д. Третьякову и канд. хим. наук Т. И. Почкаевой за содействие выходу в свет этого издания.

Сентябрь 2009 г.

*профессор В. А. Михайлов*

## ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРОВ К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

Нам было приятно узнать о появлении русского издания нашей «Химической термодинамики». К сожалению, в связи с недостатком времени мы не имели возможности произвести переработку текста этой книги.

Все же мы хотели бы отметить, что некоторые из рассматриваемых здесь вопросов более детально изложены в других работах, опубликованных одним из нас (И. П.). Так, понятия возникновения энтропии и необратимости были рассмотрены в книге «Введение в термодинамику необратимых процессов», вышедшей в русском переводе в 1960 г. Кроме того, материал XX, XXV и XXVI глав этой книги был изложен в монографии «The molecular theory of solutions», North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1957.

В настоящее время период бурного развития переживает теория необратимых явлений. С одной стороны, статистическая механика, в течение долгого времени применявшаяся исключительно при рассмотрении равновесных состояний, была систематически распространена на необратимые явления (см. монографию одного из нас «Неравновесная статистическая механика», М., «Мир», 1964).

С другой стороны, оказалось, что теория необратимых процессов способна привести к новым приложениям в области макроскопической физики. Это, несомненно, представляет исключительный интерес в связи с нелинейными проблемами, столь часто встречающимися в гидродинамике, при рассмотрении процессов диффузии и переноса тепла и т. п.

Чтобы ознакомить читателя с этими последними достижениями термодинамики, одним из нас написано для настоящего издания небольшое дополнение.

В области изучения необратимых явлений советские ученые имеют прекрасные традиции. Здесь достаточно упомянуть среди многих других о трудах Боголюбова и Колмогорова. Поэтому нам особенно приятно посредством этого издания вступить в тесный контакт с советской наукой.

Брюссель, март 1965 г.

*И. Пригожин, Р. Дефэй*

## ВВЕДЕНИЕ

### I

Термодинамика как наука имеет дело с макроскопическими переменными — объемом, давлением, температурой, концентрацией и т. п. и с соотношениями между ними. Поэтому термодинамический метод описания материальных систем существенно отличается от метода, применяемого в механике, в которой фигурируют параметры, характеризующие положение и импульсы отдельных частиц системы. Это различие является необходимым, так как иначе нельзя было бы определить состояние термодинамического равновесия.

Дж. Виллард Гиббс в своей знаменитой работе «О равновесии гетерогенных веществ» установил условия термодинамического равновесия в такой форме, которая с тех пор никем не была превзойдена ни по ее элегантной простоте, ни по общности. Нет ни одной проблемы, связанной с термодинамическим равновесием, которую, по крайней мере, в принципе нельзя было бы рассмотреть методом Гиббса.

Работа Гиббса являлась в основном теоретической, и ее значение для физической химии было полностью осознано лишь после того, как широкая применимость выводов Гиббса была продемонстрирована многочисленными экспериментальными исследованиями. Здесь можно упомянуть, например, работы Б. Розебома, который привлек внимание ученых к правилу фаз. В это же время Планк, ван Лаар, Дюгем и ван дер Ваальс ясно показали всю важность понятия химического потенциала и в некоторых отношениях завершили работу Гиббса.

С тех пор область применимости химической термодинамики Гиббса была еще более расширена. Так, введение Г. Н. Льюисом понятий летучести и активности позволило придать термодинамическому описанию реальных газов и реальных растворов ту же формальную простоту, которой характеризуются в этом отношении идеальные газы и идеальные растворы. Завершением работы в этом направлении явилось введение Н. Бьеррумом и Е. А. Гуггенгеймом осмотических коэффициентов.

Однако метод Гиббса не применим к изучению физико-химических превращений, подобных химическим реакциям, поскольку используемые в нем величины являются функциями состояния, относящимися или к системе в целом (например, внутренняя энергия), или к ее определенному компоненту (например, химический потенциал). При другом подходе к этой проблеме, основанном на работах Гельмгольца, Вант-Гоффа и Нернста, используют величины, относящиеся к самой химической реакции, например теплоту реакции или максимальную работу. Это, однако, неудобно, так как подобные величины не являются функциями состояния системы в

данный момент времени, но зависят, например, от того, протекают ли рассматриваемые процессы при постоянном давлении или при постоянном объеме. Это приводит к неясностям и осложнениям, внимание на которые обратил в особенности П. ван Риссельберг<sup>1</sup>.

Подходу Вант-Гоффа — Нернста, таким образом, недостает функции состояния, которая была бы связана с химической реакцией. Второе возражение состоит в том, что хотя упор здесь сделан на химическую реакцию, рассматриваются по существу только равновесные состояния и обратимые изменения, несмотря на то, что величины, подобные теплоте реакции, практически имеют точный и простой смысл лишь в том случае, если химическая реакция в рассматриваемой системе протекает за конечное время. Иными словами, термодинамика химических реакций должна быть по необходимости термодинамикой необратимых явлений.

Теофил де Донде показал, что это затруднение можно просто разрешить, подсчитывая *некомпенсированную теплоту* реакции или, лучше сказать, обусловленное протеканием химической реакции *возрастание энтропии*. Для этого необходимо ввести новую функцию состояния — химическое сродство, которое характеризует реакцию и тесно связано с ее термодинамической необратимостью. В серии работ, первая из которых появилась в 1920 г., де Донде развил новую формулировку химической термодинамики, в которой сочетаются основные черты метода Гиббса и метода, разработанного школой Вант-Гоффа — Нернста.

## II

Понятие о возрастании энтропии играет в настоящей работе центральную роль. Энтропия системы, являющаяся экстенсивной величиной, относящейся к системе в целом, может изменяться по двум и только по двум причинам: за счет *переноса энтропии* в окружающую среду или из нее через границы системы, либо вследствие *возрастания энтропии*, обусловленного необратимыми явлениями внутри самой системы. Если  $d_e S$  обозначает энтропию, полученную из окружающей среды за некоторый интервал времени, а  $d_i S$  обозначает изменение энтропии за это же время, обусловленное процессами, протекающими внутри системы, то

$$dS = d_e S + d_i S. \quad (1)$$

Второй закон термодинамики утверждает, что

$$d_i S \geq 0. \quad (2)$$

Необратимые явления могут увеличивать (создавать) энтропию, но не могут уменьшать (уничтожать) ее. Если система находится в состоянии термодинамического равновесия, скорость возрастания энтропии равна нулю.

Существенное преимущество такой формулировки второго начала состоит в том, что неравенство (2) применимо всегда, каковы бы ни были условия, при которых система претерпевает изменение. Основной проблемой, стоящей перед термодинамикой необратимых явлений, является точное вычисление возрастания энтропии.

В настоящей книге, посвященной изложению химической термодинамики, мы не будем исследовать эту проблему в ее наиболее общих аспектах и сосредоточим внимание на рассмотрении систем, находящихся в состоя-

<sup>1</sup> P. Van Rysselberghe. Chem. Rev. 16, 29, 37 (1935).

нии *частичного равновесия*. Мы примем, что тепловое и механическое равновесие системы с окружающей средой и между различными частями системы уже установилось, но равновесия по отношению к возможным в системе химическим реакциям или процессам распределения вещества между различными фазами системы при этом может и не быть.

Для описания этих процессов де Донде систематически использовал понятие *степени полноты реакции*  $\xi$ . Состояние изучаемой системы в общем можно определить двумя физическими переменными (например, объемом и температурой) и параметрами  $\xi$ , каждый из которых относится к одному из возможных в системе физико-химических процессов. Понятие степени полноты реакции или степени полноты перехода применимо не только к химическим реакциям и фазовым переходам, которые можно характеризовать стехиометрическими уравнениями, но и к таким процессам, как переходы порядок — беспорядок в сплавах, химическое уравнение для которых написать нельзя.

Для систем, рассматриваемых в этой книге, возрастание энтропии вычисляется непосредственно, что немедленно приводит к введению понятия химического сродства. Такое название связано с тем, что химическое сродство всегда имеет тот же знак, что и скорость реакции, и может рассматриваться как движущая сила реакции.

Применяемый нами метод во многих отношениях сходен с методом Шоттки, Улиха и Вагнера<sup>1</sup>. В обоих методах упор сделан на критерий, позволяющий установить необратимость химической реакции и решить, будет ли реакция самопроизвольно протекать в данном направлении. В методе де Донде этот критерий появляется немедленно: изменение энтропии должно быть положительным. Шоттки, Улих и Вагнер используют в качестве критерия необратимости «потерю полезной работы» в данном реальном процессе по сравнению с некоторым гипотетическим обратимым процессом. Как будет показано в главе III, для изотермических переходов эти критерии эквивалентны. Однако для неизотермических переходов понятие потери полезной работы не имеет ясного физического смысла. Метод, используемый нами и основанный на вычислении изменения энтропии, обладает большими преимуществами, поскольку он применим при изучении необратимых явлений любого рода.

### III

Успешное развитие термодинамики необратимых явлений зависит от возможности точного вычисления возрастания энтропии. Для этого необходимо допустить, что термодинамическое определение энтропии применимо к системам, не находящимся в равновесии, т. е. к состояниям с ограниченным «средним временем жизни». Мы, таким образом, сталкиваемся с проблемой определения области применимости термодинамического подхода к необратимым явлениям, которую можно решить только сопоставляя полученные таким путем результаты с выводами статистической механики. Подобное сопоставление приводит в основном к следующему.

Можно показать, что к системам, находящимся в состоянии частичного равновесия, например, к тем, которые рассматриваются в настоящей книге, термодинамическое определение энтропии применимо при условии, что изменения, которые в них протекают (химические реакции и фазовые переходы), достаточно медленны и поэтому существенно не нарушают равновесного распределения энергии между молекулами компонентов системы.

<sup>1</sup> W. Schottky, H. Ulich, C. Wagner. Thermodynamik. Berlin, 1929.

Это ограничение может исключить из рассмотрения некоторые цепные и взрывные реакции и подобные им явления, однако для большинства физико-химических процессов выводы, к которым приводит термодинамика, можно считать хорошим приближением<sup>1</sup>.

#### IV

Эта книга является первым томом составляемого нами трехтомного «Курса термодинамики», основанного на методах Гиббса и де Донде. Она посвящена следующим вопросам: основные законы, гомогенные системы, гетерогенные системы, устойчивость и модерация, смещения вдоль линии равновесия и равновесные превращения, растворы, азеотропия, безразличные состояния. Второй том посвящен поверхностному натяжению и явлениям адсорбции. В третьем и последнем томе будут рассмотрены необратимые явления.

Настоящий том является новым изданием I и II томов «*Thermodynamique chimique conformément aux méthodes de Gibbs et De Donder*» (t. I, Paris, Liege, 1944; t. II, Paris, Liege, 1946). Объединение материала в один том позволило избежать повторений и в то же время более подробно рассмотреть вопросы, связанные с возрастанием энтропии, критическим смещением, критическими явлениями, переходами второго рода и взаимосвязью между термодинамическими свойствами растворов и их молекулярной структурой.

На протяжении всей книги авторы стремились рассматривать не только элементарные вопросы, изложением которых чаще всего ограничиваются в большинстве новейших учебников термодинамики, но и проблемы, требующие более сложного обсуждения. Этим, например, объясняется то, что необычно много места отведено изучению термодинамической устойчивости.

Приведенный выше перечень вопросов, которые будут рассмотрены в этой книге, подчеркивает ту по необходимости большую роль, которую играет в термодинамике учение о равновесных состояниях. Тем не менее преимущества принятого нами подхода оказываются очевидными во многих случаях. Это относится, например, к термодинамическому сопряжению химических реакций, к явлениям релаксации, к модерации и устойчивости. Эти проблемы по существу связаны со свойствами систем, находящихся в состоянии, слегка отличном от равновесного. Критерий необратимости, основанный на представлении о возрастании энтропии, сразу же указывает, каким образом будет изменяться во времени состояние возмущенной системы. Ясно, что представление о возрастании энтропии находит наиболее важное применение при рассмотрении необратимых процессов, например термодиффузии и явлений, приводящих к возникновению электрических диффузионных потенциалов. Однако в настоящей книге эти проблемы не рассматриваются.

В заключение необходимо подчеркнуть, что принятый нами способ рассмотрения является в основном феноменологическим. Замечательное развитие статистических методов никоим образом не уменьшило значения классической термодинамики. Этот метод, во-первых, позволяет нам связать явления, которые на первый взгляд кажутся совершенно различными, например осмотическое давление и понижение температуры замерзания растворов. Во-вторых, он позволяет отличить те макроскопические свойства системы, которые зависят от конкретной молекулярной модели, от тех, к которым можно прийти, исходя из более общих законов, и которые яв-

<sup>1</sup> См. I. Prigogine. *Physica*, 15, 272 (1949); I. Prigogine, E. Xhrouet. Там же, 15, 913 (1949); I. Prigogine, M. Mathieu. Там же, 16, 51 (1950).

ляются общими для некоторого класса веществ. Таким образом, феноменологическая и статистическая термодинамика дополняют друг друга. Мы не пытались здесь развить детальный статистический подход к проблеме, хотя результаты статистической механики и используются нами в тех случаях, когда они помогают лучше понять особенности термодинамического поведения систем. Так, нами дано лишь очень краткое обсуждение теоремы Нернста, обоснование которой находится полностью в области статистической механики. Читателю, желающему более подробно ознакомиться с подобными вопросами, надлежит обратиться к имеющимся теперь прекрасным руководствам по статистической механике. Гораздо большее внимание уделено нами общим термодинамическим законам, применимым к сложным системам, содержащим любое число фаз и компонентов, например правилу фаз и теоремам Дюгема, Гиббса — Коновалова, Сореля и Жуге.

Авторы выражают глубокую благодарность своему учителю Т. де Донде, который обучил их своему методу. Только ему авторы обязаны тем, что оказались в состоянии предпринять эту работу.

Мы хотим также особо указать на ту пользу, которую принесло нам тесное сотрудничество, установившееся между нашей исследовательской группой и лабораторией физической химии Брюссельского университета, руководимой профессором Тиммермансом. Это позволило нам постоянно быть в курсе экспериментальной работы в области термодинамики растворов.

Мы благодарим также гг. А. Десмитера, Ж. Марешаля и В. Мато за помощь, которую они оказали нам при подготовке текста, и Бельгийский национальный центр физической химии за финансовую помощь, оказанную при подготовке этого издания.

## СИСТЕМА ОБОЗНАЧЕНИЙ<sup>1</sup>

Для обозначения величин, относящихся к 1 *молю*, используются строчные курсивные буквы; прописные курсивные буквы относятся к свойствам системы в целом. Так,  $U$  — внутренняя энергия системы,  $u$  — средняя молярная внутренняя энергия,  $u_i$  — парциальная молярная внутренняя энергия компонента  $i$ . *Удельные* величины, т. е. величины, отнесенные к 1 г, с целью избежания каких бы то ни было недоразумений, подчеркнуты снизу. Так,  $\underline{u}$  — удельная внутренняя энергия,  $\underline{\mu}$  — удельный химический потенциал.

Почти все интенсивные величины обозначаются строчными курсивными буквами, экстенсивные величины — прописными. К числу наиболее важных исключений относятся  $T$  — абсолютная температура,  $m$  — масса,  $M$  — молекулярный вес.

*Сродство* реакции обозначается символом  $A$ . Подобный способ обозначения принят обычно для векторных величин, но сродство также можно формально рассматривать как движущую силу реакции; в соответствии с этим *скорость реакции* обозначается посредством  $v$ .

Система над- и подстрочных индексов построена в основном следующим образом. Подстрочный индекс  $i$  обозначает обобщенный *компонент* системы, включающий компоненты  $1, \dots, s$ . Растворенные вещества иногда обозначаются подстрочным индексом  $s$ , чтобы отличить их от растворителя, который считается компонентом 1.

Надстрочный индекс  $\alpha$  обозначает *фазу* и может принимать значения, отвечающие фазам  $1, \dots, \phi$ . Если рассматриваются только две фазы, они часто обозначаются одним (') и двумя (") штрихами.

Подстрочный индекс  $\rho$  обозначает *реакцию* и может принимать значения  $1, \dots, v$ . Этот индекс часто сочетается с  $\xi$  — *степенью полноты реакции*.

*Агрегатные состояния* вещества обозначаются верхними индексами: т — твердое, ж — жидкость, г — газ; конденсированные фазы иногда обозначаются индексом <sup>конд.</sup>

Величины, относящиеся к *чистому веществу*, обозначаются надстрочным индексом <sup>0</sup>. Применение этого символа для обозначения «стандартных» термодинамических величин допустимо лишь в тех случаях, когда в качестве стандартного состояния выбрано чистое вещество. *Стандартные величины*, определяемые более общим образом посредством уравнения (7.51), согласно которому стандартным может быть, например, состояние в гипотетическом бесконечно разбавленном растворе, должны обозначаться иным способом. Для этой цели вводится символ <sup>°</sup>. Полезно мысленно

<sup>1</sup> Раздел составлен Д. Эверетом, редактором английского издания. Приводится с сокращениями. (*Прим. ред.*)

связать этот символ с напоминающим его внешне знаком (plimsoll mark) на борту судов, обозначающим нормальную степень загрузки судна; использование этой идеограммы помогает, по нашему мнению, не упускать из виду суть понятия о «стандартных состояниях».

Величины, обозначаемые знаком  $\ominus$ , являются большей частью функциями температуры и давления, — мы не делаем упора на «стандартизацию» температуры и давления. В тех случаях, когда это необходимо, величины при *стандартном давлении* (за стандартное всегда выбирается давление, равное единице измерения давления) обозначаются верхним индексом<sup>†</sup>; величины при *стандартном объеме* (равном единице измерения объема) обозначаются посредством верхнего индекса<sup>‡</sup>. Величины, относящиеся к *идеальной системе* (обычно гипотетической), обозначаются посредством<sup>ld</sup>.

*Коэффициент активности*, определяемый по отношению к чистому веществу, обозначается  $\gamma$ ; коэффициент активности, определяемый по отношению к бесконечно разбавленному раствору, —  $\gamma^*$ . Знак \* используется, кроме того, для обозначения летучести  $p^*$  в отличие от давления  $p$ .

Для обозначения *изменения* термодинамической величины (например,  $X$ ) при переходе от состояния  $\alpha$  к состоянию  $\beta$  применяется символ  $\Delta_{\alpha\beta}X$ , в частности, при переходе от фазы ' к фазе ", —  $\Delta_1''X$ . Процессам *сублимации*, *испарения* и *плавления* соответствуют символы  $\Delta_sX$ ,  $\Delta_eX$  и  $\Delta_fX$ .

## СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

*после расшифровки символа приведены номер формулы и страница, на которой определяется или впервые вводится данная величина*

### Латинский алфавит

- $A$  — химическое средство, (3.21), стр. 59.  
 $A^\ominus$  — стандартное химическое средство, табл. 7.1, стр. 103.  
 $A_i^\ominus$  — стандартное химическое средство реакции образования вещества  $i$ , стр. 109.  
 $A_\rho$  — химическое средство реакции  $\rho$  (3.31), стр. 62.  
 $\left. \begin{array}{l} A_{T,V} \\ A_{T,p} \end{array} \right\}$  — средние значения химического средства, (5.16), (5.17), стр. 81.  
 $A^{\text{id}}$  — химическое средство в идеальной системе, (7.26), стр. 99.  
 $A^m$  — стандартное химическое средство в предельно разбавленном растворе, когда концентрации выражены через моляльности, (20.77), стр. 313.  
 $a_i$  — активность компонента  $i$ , (7.60), стр. 104.  
 $a_{T,p}$  — частная производная химического средства по  $\xi$  при постоянных  $T$  и  $p$ , (4.59), стр. 77.  
 $a_{T,V}$  — частная производная химического средства по  $\xi$  при постоянных  $T$  и  $V$ , (4.63), стр. 77.  
 $a$  — постоянная в уравнении состояния ван дер Ваальса, (11.33), стр. 154.  
 $B$  — второй вириальный коэффициент, (11.13), стр. 150.  
 $b$  — постоянная в уравнении состояния ван дер Ваальса, (11.33), стр. 154.  
 $C_{V,\xi}$  — теплоемкость системы при постоянном объеме и постоянном составе, (2.8), стр. 45.  
 $C_{p,\xi}$  — теплоемкость системы при постоянном давлении и постоянном составе, (2.14), стр. 48.  
 $c_{V,i}$  — парциальная молярная теплоемкость вещества  $i$  при постоянном объеме, (2.9), стр. 46.

- $c_{p,i}$  — парциальная мольная теплоемкость вещества  $i$  при постоянном давлении, (2.18), стр. 48.  
 $c_p^E$  — избыточная теплоемкость, отнесенная к одному молю, (24.7), стр. 362.  
 $C_{p,\text{конфиг}}$  — конфигурационная теплоемкость, (19.17), стр. 284.  
 $c_p(0)$  — не зависящий от температуры член в уравнении теплоемкости идеального газа при постоянном давлении, (10.15), стр. 132.  
 $c'(T)$  — зависящий от температуры член в уравнении теплоемкости идеального газа, (10.14), (10.15), стр. 132.  
 $c$  — число компонентов, стр. 28.  
 $c_i$  — молярная концентрация компонента  $i$ , (1.6), стр. 28.  
 $D(T/\Theta)$  — функция Дебая, (12.41), стр. 173.  
 $d$  — символ дифференцирования.  
 $D$  — диаметр молекулы, (12.52), стр. 176.  
 $d$  — расстояние между двумя молекулами, (12.52), стр. 176.  
 $e$  — основание натуральных логарифмов.  
 $F$  — свободная энергия Гельмгольца, (3.15), стр. 58.  
 $f$  — свободная энергия Гельмгольца, отнесенная к одному молю.  
 $f^\dagger$  — не зависящая от объема часть отнесенной к одному молю свободной энергии Гельмгольца для газа, (10.12'), стр. 131.  
 $G$  — свободная энергия Гиббса, (3.16), стр. 58.  
 $g$  — свободная энергия Гиббса, отнесенная к одному молю, (6.46), стр. 90.  
 $g^M$  — отнесенное к одному молю изменение свободной энергии Гиббса при смешении, (24.1), стр. 361.  
 $g^E$  — избыточная свободная энергия Гиббса, (24.2), стр. 361.  
 $g^{M,id}$  — изменение свободной энергии Гиббса при смешении для идеального раствора, (24.2), стр. 361.  
 $H$  — энтальпия, (2.14'), стр. 48.  
 $h$  — постоянная Планка, (10.13), стр. 132.  
 $h$  — энтальпия, отнесенная к одному молю.  
 $h_i$  — парциальная мольная энтальпия компонента  $i$ , (2.34), стр. 52.  
 $h_i^\ominus$  — стандартная парциальная мольная энтальпия, табл. 7.1, стр. 103.  
 $h_i^M$  — парциальная мольная энтальпия смешения для компонента  $i$ , табл. 7.2, стр. 107.  
 $h^E$  — избыточная энтальпия или теплота смешения, (24.4), стр. 362.  
 $h_{T,p}$  — теплота реакции при постоянных температуре и давлении [ $\equiv (\partial H / \partial \xi)_{T,p}$ ], (2.13) и (2.17), стр. 48.  
 $h_{T,\xi}$  — скрытая теплота изменения давления при постоянной температуре и постоянном составе [ $\equiv (\partial H / \partial p)_{T,\xi} - V$ ], (2.14), стр. 48.  
 $I$  — ионная сила, (27.38), стр. 415.  
 $I$  — момент инерции, (10.22), стр. 135.  
 $i$  — нижний индекс, относящийся к обобщенному компоненту.

- $i$  — верхний индекс, относящийся к значению данной величины в идеальной системе, стр. 96.  
 $i$  — постоянная давления пара, (14.12), стр. 197.  
 $j$  — нижний индекс, относящийся ко второму обобщенному компоненту.  
 $j$  — число условий нерастворимости, (29.5'), стр. 438.  
 $j$  — химическая постоянная, (10.18), стр. 133.  
 $K(T, p)$  — константа равновесия, выраженная через мольные доли, (7.27),  
 $K_x(T, p)$  — стр. 99, (7.34), стр. 100, (7.75), стр. 106, (10.38), стр. 139, (10.45), стр. 139.  
 $K_p(T)$  — константа равновесия, выраженная через парциальные давления, (10.38), стр. 139, (10.44), стр. 139.  
 $K_c(T)$  — константа равновесия, выраженная через молярные концентрации, (10.38), стр. 139, (10.46), стр. 139.  
 $K_c(T, p)$  — константа равновесия в предельно разбавленных растворах, выраженная через молярные концентрации, (20.69), (20.70), стр. 311, 312.  
 $K_m(T, p)$  — константа равновесия в предельно разбавленных растворах, выраженная через моляльности, (20.69'), (20.70'), стр. 312.  
 $k$  — постоянная Больцмана, (3.45), стр. 65.  
 $\ln$  — натуральный логарифм.  
 $\lg$  — логарифм при основании 10.  
 $l_{T, \xi}$  — скрытая теплота изменения объема при постоянной температуре и постоянном составе, [ $\equiv (\partial U / \partial V)_{T, \xi} + p$ ], (2.8), стр. 45.  
 $M_i$  — молекулярный вес вещества  $i$ , (1.2), стр. 28.  
 $m$  — общая масса системы, (1.1), стр. 28.  
 $m_i$  — масса компонента  $i$ , (1.1), стр. 28.  
 $m_i$  — моляльность компонента  $i$ , (20.50), стр. 309.  
 $m^\alpha$  — масса фазы  $\alpha$ , стр. 28.  
 $m_i^\alpha$  — масса компонента  $i$  в фазе  $\alpha$ , стр. 28.  
 $N$  — число Авогадро, стр. 65, 132.  
 $N$  — число молекул в системе, стр. 65, число узлов в решетке, (19.46), стр. 290.  
 $N_i$  — число молекул компонента  $i$ , стр. 307.  
 $n$  — общее число молей, (1.2), стр. 28.  
 $n_i$  — число молей компонента  $i$ , (1.2), стр. 28.  
 $n^\alpha$  — число молей в фазе  $\alpha$ , (1.5), стр. 28.  
 $n_i^\alpha$  — число молей компонента  $i$  в фазе  $\alpha$ , стр. 28.  
 $P(T/\Theta)$  — функция Планка — Эйнштейна, стр. 132.  
 $p$  — давление, стр. 27.  
 $p_i$  — парциальное давление компонента  $i$ , (10.24), стр. 136.  
 $p_i^\dagger$  — летучесть компонента  $i$ , (11.53), стр. 158.  
 $p_{T, v}$  — изменение давления при протекании реакции при постоянных температуре и объеме [ $\equiv (\partial p / \partial \xi)_{T, v}$ ], (4.63), стр. 77.  
 $p_i^0$  — давление, при котором две фазы чистого вещества  $i$  находятся в равновесии при температуре  $T^0$ , стр. 266.

- $Q$  — тепло, полученное системой, (2.1), стр. 44.  
 $Q'$  — некомпенсированная теплота, (3.4), стр. 56.  
 $R$  — универсальная газовая постоянная, (10.3), стр. 129.  
 $r$  — общее число независимых реакций, включая переходы из одной фазы в другую, стр. 38, (29.5), стр. 438.  
 $r'$  — число независимых химических реакций, стр. 41, (29.1), стр. 437.  
 $r''$  — число независимых переносов из одной фазы в другую (реакций перехода), (29.6), стр. 438.  
 $r$  — расстояние между двумя молекулами, стр. 151, (12.56), стр. 177, (25.11), стр. 376.  
 $r^*$  — см. (12.57), стр. 177; (25.11), стр. 376.  
 $S$  — энтропия, (3.1), стр. 56.  
 $s$  — энтропия, отнесенная к одному молю.  
 $s_i$  — парциальная мольная энтропия компонента  $i$ , (4.47), стр. 75.  
 $s_i^\ominus$  — стандартная парциальная мольная энтропия компонента  $i$ , табл. 7.1, стр. 103.  
 $s^\dagger$  — мольная энтропия газа при давлении, равном единице измерения давления, (10.10), стр. 131.  
 $s^\ddagger$  — мольная энтропия газа при объеме, равном единице измерения объема, (10.9), стр. 130.  
 $\underline{s}^\alpha$  — энтропия единицы массы фазы  $\alpha$  (удельная энтропия фазы  $\alpha$ ), (29.44), стр. 449.  
 $s^M$  — энтропия смешения в расчете на один моль, (20.17), стр. 303.  
 $s^E$  — избыточная энтропия в расчете на один моль, (24.3), стр. 361.  
 $s_{T,p}$  — изменение энтропии при протекании реакции при постоянных температуре и давлении, [ $\equiv (\partial S / \partial \xi)_{T,p}$ ], (6.35), стр. 88.  
 $T$  — абсолютная температура, стр. 27.  
 $T_c$  — критическая температура, стр. 227.  
 $T_\lambda$  — температура Кюри, стр. 228.  
 $T_i^0$  — температура, при которой две фазы чистого вещества  $i$  находятся в равновесии при давлении  $p^0$ , стр. 265.  
 $t$  — время, стр. 27.  
 $U$  — внутренняя энергия, (2.1), стр. 44.  
 $u$  — внутренняя энергия, отнесенная к одному молю.  
 $u_i$  — парциальная мольная внутренняя энергия компонента  $i$ , (6.29), стр. 88.  
 $u^M$  — энергия смешения в расчете на один моль, (20.16), стр. 303.  
 $u^E$  — избыточная энергия в расчете на один моль, (24.6), стр. 362.  
 $u_{T,v}$  — теплота реакции при постоянных температуре и объеме [ $\equiv (\partial U / \partial \xi)_{T,v}$ ], (2.8), стр. 45.  
 $V$  — объем, стр. 27.  
 $V_{i,j}$  — энергия взаимодействия между молекулами  $i$  и  $j$ , (24.17), стр. 365.  
 $v$  — мольный объем, (1.19), стр. 30.  
 $v_i$  — парциальный мольный объем компонента  $i$ , (1.17), стр. 30.

- $v_i^{\ominus}$  — стандартный парциальный мольный объем компонента  $i$ , табл. 7.1, стр. 103.  
 $v^{\alpha}$  — объем единицы массы фазы  $\alpha$  (удельный объем фазы  $\alpha$ ), (29.44), стр. 449.  
 $v^M$  — объем смешения в расчете на один моль, (20.14), стр. 302.  
 $v_i^M$  — парциальный мольный объем смешения компонента  $i$ , табл. 7.2, стр. 107.  
 $v^E$  — избыточный объем в расчете на один моль, (24.5), стр. 362.  
 $v_f$  — свободный объем жидкости, стр. 175.  
 $v_{T,p}$  — изменение объема при протекании реакции при постоянных температуре и давлении, [ $\equiv (\partial V / \partial \xi)_{T,p}$ ], (6.34), стр. 88.  
 $v$  — скорость реакции, (1.43), стр. 38.  
 $W$  — работа, (2.1), стр. 44.  
 $W$  — конфигурационная энергия, (24.21), стр. 366.  
 $W_{A,B}$  — см. (24.24), стр. 366.  
 $w$  — число степеней свободы (вариантность), (13.5), стр. 180; (29.8), стр. 438.  
 $w_i$  — весовая доля компонента  $i$ , (13.12), стр. 189.  
 $X_{i,j}$  — см. стр. 366.  
 $x_i$  — мольная доля компонента  $i$ , (1.3), стр. 28.  
 $z$  — число ближайших соседей молекулы, стр. 366.  
 $z_i$  — заряд иона вида  $i$ , стр. 409.

### Греческий алфавит

- $\alpha$  — верхний индекс, обозначающий фазу, стр. 28.  
 $\alpha$  — термодинамический коэффициент расширяемости, (12.1), стр. 164.  
 $\alpha_{\text{конфиг}}$  — конфигурационная составляющая термодинамического коэффициента расширяемости, (19.27), стр. 286.  
 $\alpha$  — постоянная, характеризующая регулярный раствор, (16.48), стр. 240; (25.6), стр. 374.  
 $\beta$  — термодинамический коэффициент давления, (12.2), стр. 164.  
 $\beta_A$  — доля вещества  $A$ , находящегося в форме мономера, (26.14), стр. 389.  
 $\gamma_i$  — коэффициент активности в симметричной системе сравнения, (7.62), стр. 105.  
 $\gamma_i^*$  — коэффициент активности в несимметричной системе сравнения, (21.23), стр. 323.  
 $\gamma_{\pm}$  — средний ионный коэффициент активности, (27.23), стр. 412.  
 $\delta$  — символ приращения.  
 $\partial$  — символ частного дифференцирования.  
 $\delta$  — см. (25.22), стр. 378.  
 $\delta_i$  — параметр растворимости вещества  $i$ , (25.10), стр. 374.  
 $\Delta_{\alpha}$  — изменение термодинамической функции в азеотропном процессе.  
 $\Delta_f$  — изменение термодинамической функции при плавлении.  
 $\Delta_s$  — изменение термодинамической функции при сублимации.

- $\Delta_g$  — изменение термодинамической функции при испарении.
- $\Delta_f$  — изменение термодинамической функции при переходе от фазы' к фазе".
- $\epsilon$  — диэлектрическая постоянная, (27.76), стр. 419.
- $\epsilon$  — глубина реакции, глубина превращения, ( $0 < \epsilon < 1$ ), стр. 38.
- $\epsilon_{i,j}$  — энергия взаимодействия между молекулами  $i$  и  $j$ , стр. 151, (12.56), стр. 177, (25.11), стр. 376.
- $\epsilon^*$  — см. (12.58), стр. 177, (25.11), стр. 376.
- $\Theta$  — характеристическая температура, (10.13), стр. 132, (12.41), стр. 173.
- $\theta$  — повышение температуры кипения, (21.60), стр. 334; понижение температуры замерзания, (22.7), стр. 342.
- $\theta_c$  — криоскопическая постоянная, (22.12), стр. 343.
- $\theta_e$  — эбуллиоскопическая постоянная, (21.62), стр. 334.
- $\vartheta$  — см. (25.22), стр. 378.
- $\kappa$  — термодинамический коэффициент сжимаемости, (12.1), стр. 164.
- $\kappa^{\text{конфиг}}$  — конфигурационная составляющая термодинамического коэффициента сжимаемости, (19.26), стр. 286.
- $\Lambda$  — энергия испарения на молекулу, (24.23), стр. 366.
- $\Lambda^*$  — см. (12.62), стр. 177, (25.14), (25.15), стр. 376.
- $\lambda$  — см. (18.31), (18.32), стр. 268.
- $\lambda$  — нижний индекс, относящийся к точке Кюри, стр. 289.
- $\lambda$  — общий индекс в многочлене (21.40), стр. 326.
- $\mu_i$  — химический потенциал компонента  $i$ , (6.15), стр. 86.
- $\mu_i^{\text{id}}$  — идеальный химический потенциал компонента  $i$ , (7.64), стр. 105.
- $\mu_i^\ominus$  — стандартный химический потенциал компонента  $i$ , (7.1), стр. 95.
- $\mu_i^0$  — химический потенциал  $i$  в чистом состоянии, (7.1), стр. 95.
- $\mu_i^\dagger$  — химический потенциал  $i$  при давлении, равном единице измерения давления, (10.11), стр. 131.
- $\mu_\pm$  — средний ионный химический потенциал, (27.19), стр. 411.
- $\underline{\mu}_i$  — химический потенциал  $i$ , отнесенный к единице массы (удельный химический потенциал), (29.39), стр. 448.
- $\mu_i^c$  — часть химического потенциала  $i$  в предельно разбавленном растворе, если концентрация выражена через молярную концентрацию, (20.49), стр. 309.
- $\mu_i^m$  — часть химического потенциала  $i$  в предельно разбавленном растворе, если концентрация выражена через моляльность, (20.53), стр. 309.
- $\mu_{ij}$  — частная производная от  $\mu_i$  по  $n_j$  при постоянных температуре, давлении и всех прочих  $n_i$ , (6.53), стр. 91.
- $\nu_i$  — стехиометрический коэффициент  $i$ , (1.37), стр. 35.
- $\nu_{i,\rho}$  — стехиометрический коэффициент  $i$  в реакции  $\rho$ , (1.49), стр. 39.
- $\nu$  — алгебраическая сумма стехиометрических коэффициентов, (2.25), стр. 50.

- $\nu$  — число ионов, образующихся при диссоциации электролита, (27.48), стр. 416.
- $\nu$  — основная частота колебания, (10.13), стр. 132.
- $\xi$  — степень полноты реакции, степень полноты превращения, (1.37), стр. 35.
- $\xi_p$  — степень полноты реакции  $p$ , (1.51), стр. 39.
- $\pi$  — осмотическое давление, (20.84), стр. 314.
- $\Sigma$  — символ суммирования.
- $\rho$  — нижний индекс, обозначающий реакцию, стр. 39.
- $\tau$  — время релаксации, (19.6), стр. 282.
- $\phi$  — число фаз, стр. 179.
- $\phi$  — осмотический коэффициент, (20.8), стр. 301.
- $\varphi$  — объемная доля, (25.42), стр. 383.
- $\chi_{A,B}$  — средняя степень ассоциации, (26.17), стр. 389.
- $\chi_A$  — средняя степень ассоциации молекул A, (26.18), стр. 389.
- $\psi$  — см. стр. 456.
- $\psi_s$  — см. (29.98), стр. 462.
- $\Omega$  — число различных квантовых состояний, (3.45), стр. 65.

## ГЛАВА I

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПЕРЕМЕННЫЕ

#### § 1. ВВОДНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Все величины, характеризующие какое-либо макроскопическое свойство рассматриваемой в термодинамике системы, называются *термодинамическими переменными*. Ими являются, например, объем системы  $V$ , давление  $p$ , абсолютная температура  $T$ , масса системы  $m$ , коэффициент преломления.

Опытом установлено, что задания некоторого числа макроскопических свойств системы достаточно для того, чтобы все другие ее свойства оказались фиксированными. Для данной системы в данных условиях имеется некоторое определенное число свойств или переменных, которые надлежит задать, чтобы полностью определить *состояние* системы. Так, для описания состояния газообразного водорода обычно достаточно указать два свойства, например температуру и давление, но в некоторых случаях должно быть известно также содержание орто- и параводорода.

Переменные, описывающие состояние системы, выбираются произвольно, но как только они выбраны и им приписаны определенные значения, все другие переменные оказываются фиксированными. Для описания состояния газа можно выбрать температуру и давление, температуру и плотность, давление и коэффициент преломления или любую другую пару физических свойств, удобных в данном конкретном случае.

Изменения, которые претерпевает система во времени, также можно описать, указав способ изменения во времени выбранных таким образом переменных, — этим будет определено изменение всех других свойств системы.

Те переменные, которые выбраны, чтобы представлять состояние системы, называются *независимыми переменными*. Все другие свойства в принципе могут быть выражены через эти независимые переменные и являются *зависимыми переменными*. Важно помнить, что первоначальный выбор независимых переменных может быть любым, но если он уже сделан, его нельзя произвольно изменять в ходе решения проблемы. Все переходы от одного набора независимых переменных к другому должны производиться в соответствии с имеющимися для этого математическими правилами.

Рассмотрим сначала переменные, определяющие состав системы, состоящей из одной или нескольких фаз. *По определению, фазой является область пространства, однородная на всем своем протяжении.*

[ . . . ]