

Т.ДЕ ДОНДЕ, П.ВАН РИССЕЛЬБЕРГ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ  
СРОДСТВА



КНИГА  
ПРИНЦИПОВ



**THERMODYNAMIC THEORY  
OF  
AFFINITY  
A BOOK OF PRINCIPLES**

BY

**TH. DE DONDER**

PROFESSOR OF MATHEMATICAL PHYSICS  
AT THE UNIVERSITY OF BRUSSELS

AND

**Pierre VAN RYSELBERGHE**

ASSISTANT PROFESSOR OF CHEMISTRY  
AT STANFORD UNIVERSITY

**STANFORD UNIVERSITY PRESS  
STANFORD UNIVERSITY, CALIFORNIA**

**LONDON : HUMPHREY MILFORD  
OXFORD UNIVERSITY PRESS**

**1936**

Т.ДЕ ДОНДЕ, П.ВАН РИССЕЛЬБЕРГ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ

# СРЕДСТВА

КНИГА ПРИНЦИПОВ

ПЕРЕВОД С АНГЛИЙСКОГО

КАНД.ХИМ.НАУК

Л.М.ПАВЛОВОЙ

ПОД РЕДАКЦИЕЙ

ПРОФ.

В.М.ГЛАЗОВА



Москва «МЕТАЛЛУРГИЯ» 1984

УДК 536.7

УДК 536.7

Де Донде Т., Ван Риссельберг П. **Термодинамическая теория сродства (книга принципов)**: Пер. с англ./Под ред. Глазова В. М. М.: Металлургия, 1984. 136 с.

В книге рассмотрены вопросы химического сродства и дана их термодинамическая трактовка. Разработанные Т. Де Донде, основоположником термодинамической теории сродства, теоретические положения приобрели в наше время большое значение в металлургии, металловедении и полупроводниковом материаловедении.

Предназначена для физико-химиков, металлофизиков, металловедов, металлургов, занимающихся термодинамикой и кинетикой химических реакций и процессов.

Д 2605000000-131  
040(01)-84 38-84

Stanford University Press, 1936

© Перевод на русский язык, «Металлургия», 1984

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие к русскому изданию . . . . .	9
Предисловие . . . . .	13
Введение . . . . .	14
Символы, использованные для обозначения термодинамических потенциалов в некоторых важнейших работах по термодинамике	17
Обозначения, используемые в данной книге . . . . .	18
<b>Г л а в а 1. Химические превращения в закрытых системах . . . . .</b>	21
1. Составляющие системы . . . . .	21
2. Химическая реакция в закрытой системе, образованной с составляющими . . . . .	21
3. Скорость реакции . . . . .	23
4. Случай нескольких одновременно протекающих реакций . . . . .	24
<b>Г л а в а 2. Первый и второй законы термодинамики . . . . .</b>	25
1. Первый закон . . . . .	25
2. Второй закон . . . . .	26
3. Теплоты реакций и термические коэффициенты . . . . .	28
4. Обобщение формул Клаузиуса и Кирхгоффа . . . . .	29
5. Общие замечания об экстенсивных величинах . . . . .	29
6. Обобщение формул Кельвина . . . . .	30
7. Различные соотношения . . . . .	31
8. Случай нескольких реакций . . . . .	31
<b>Г л а в а 3. Следствия двух основных законов термодинамики . . . . .</b>	32
1. Внутренняя энергия $U$ . . . . .	32
2. Энタルпия $H$ . . . . .	32
3. Свободная энергия $F$ . . . . .	32
4. Термодинамический потенциал $G$ . . . . .	32
5. Частные производные четырехтермодинамических функций . . . . .	33
<b>Г л а в а 4. Сродство . . . . .</b>	34
1. Основная гипотеза и определение сродства $A$ . . . . .	34
2. Фундаментальное соотношение между сродством и скоростью реакции . . . . .	37
3. Тепловая мощность системы $P$ . . . . .	38
4. Основные соотношения . . . . .	39
5. Обобщение формул Гиббса—Гельмгольца . . . . .	41
6. Строгая форма принципа Бертло . . . . .	41

7. Обобщенные формулы Кельвина . . . . .	42
8. Различные соотношения . . . . .	43
9. Случай нескольких реакций . . . . .	43
<b>Г л а в а 5. Химические потенциалы Гиббса, термодинамические потенциалы и сродство . . . . .</b>	<b>44</b>
1. Фундаментальные теоремы . . . . .	44
2. Свойства химических потенциалов $\mu_y$ . . . . .	49
3. Формулы Гиббса—Дюгема . . . . .	50
4. Химические потенциалы и сродство . . . . .	51
5. Полная вариация сродства . . . . .	53
<b>Г л а в а 6. Средние величины теплот реакций и сродства . . . . .</b>	<b>53</b>
1. Теплоты реакций. Общие соотношения . . . . .	53
2. Теплоты реакций. Частные случаи . . . . .	54
3. Некомпенсированная теплота и сродство. Общие соотношения . . . . .	55
4. Некомпенсированная теплота и сродство. Частные случаи . . . . .	56
5. Соотношения между средней теплотой реакции и средним сродством . . . . .	57
<b>Г л а в а 7. Полный дифференциал сродства . . . . .</b>	<b>58</b>
1. Полный дифференциал $A/T$ в переменных $p, T, \xi$ (закрытая система) . . . . .	58
2. Вычисление функции $G_{pt}^*$ . . . . .	60
3. Другие формы $G_{pt}^*$ . . . . .	60
4. Соотношения между частными производными сродства при переменных $p, T, \xi$ . . . . .	60
5. Вычисление сродства . . . . .	61
6. Случай нескольких одновременно протекающих реакций . . . . .	61
7. Полный дифференциал $\bar{A}/T$ в переменных $V, T, \xi$ . . . . .	62
8. Соотношения между частными производными сродства при переменных $V, T, \xi$ . . . . .	62
9. Полный дифференциал $A/T$ в переменных $x, y, \xi$ . . . . .	62
10. Частные производные $\xi$ по переменным $p, T, \xi$ . . . . .	63
<b>Г л а в а 8. Превращения при постоянном сродстве . . . . .</b>	<b>64</b>
1. Превращения при постоянном сродстве (переменные $p, T, \xi$ ) . . . . .	64
2. Частные случаи . . . . .	65
3. Соотношения для превращений при постоянном сродстве . . . . .	66
4. Превращения при постоянном сродстве (переменные $V, T, \xi$ ) . . . . .	68
<b>Г л а в а 9. Состояния стабильного равновесия . . . . .</b>	<b>68</b>
1. Общие условия равновесия и устойчивости в терминах произвольных физических переменных $x, y$ . . . . .	68
2. Частные случаи . . . . .	69
3. Другие формы записи условий устойчивого равновесия . . . . .	70
4. Обобщение теорем Ле Шателье и Вант-Гоффа . . . . .	71
5. Соотношения между формулировками условий устойчивого равновесия при постоянных $(p, T)$ и $(V, T)$ соответственно . . . . .	71
6. Соотношения между формулировками условий устойчивого равновесия в переменных $(p, T)$ и $(x, y)$ . . . . .	73
7. Заключение . . . . .	73

<b>Г л а в а 10. Виртуальные превращения или смещения. Правило фаз . . . . .</b>	<b>74</b>
1. Фазы и составляющие . . . . .	74
2. Равновесие в системе из нескольких фаз, образованных несколькими составляющими. Правило фаз . . . . .	75
3. Виртуальные превращения или смещения в гетерогенной системе, находящейся в равновесии . . . . .	77
<b>Г л а в а 11. Идеальные газы . . . . .</b>	<b>78</b>
1. Однокомпонентная система. Законы идеальных газов . . . . .	78
2. Следствия законов идеальных газов . . . . .	80
3. Вычисление термодинамических функций идеального газа . . . . .	81
4. Смеси идеальных газов . . . . .	82
5. Уравнение состояния смеси идеальных газов . . . . .	83
6. Термодинамические функции смеси идеальных газов . . . . .	83
7. Теплота реакций в смеси идеальных газов . . . . .	86
8. Сродство смеси идеальных газов . . . . .	87
9. Уравнение Вант-Гоффа . . . . .	88
10. Закон Гульдберга и Вааге . . . . .	89
11. Расчет функции $G_{pt}^*$ для смеси идеальных газов . . . . .	90
12. Заключение . . . . .	90
<b>Г л а в а 12. Неидеальные системы. Коэффициенты активности, активности и фугитивности . . . . .</b>	<b>91</b>
1. Определение коэффициента активности . . . . .	91
2. Соотношения между частными производными $\mu_y$ и коэффициентами активности . . . . .	92
3. Случай смеси реальных газов (пример) . . . . .	93
4. Определение фугитивности . . . . .	94
5. Термодинамический потенциал и сродство в случае реальной закрытой системы . . . . .	95
6. Полная вариация сродства в случае любой реальной системы . . . . .	96
7. Разворнутая форма выражения для химического потенциала $\mu_y$ . . . . .	97
<b>Г л а в а 13. Общая строгая форма записи принципа Ле Шателье—Брауна. Теоремы модерации . . . . .</b>	<b>98</b>
1. Общие положения . . . . .	98
2. Теорема модерации сродства . . . . .	100
3. Теорема модерации мольных долей . . . . .	101
4. Теорема модерации масс . . . . .	102
5. Теорема модерации температуры . . . . .	103
6. Теорема модерации давления . . . . .	104
<b>Г л а в а 14. Рассмотрение перехода какой-либо составляющей из одной фазы в другую. Сродство, равновесие, сдвиги равновесия . . . . .</b>	<b>105</b>
1. Переход какой-либо составляющей из одной фазы в другую. Сродство и условия равновесия . . . . .	105
2. Переход какой-либо составляющей из одной фазы в другую. Сдвиги равновесия . . . . .	107
3. Примеры . . . . .	109
4. Теория осмотического равновесия . . . . .	112
5. Сдвиг осмотического равновесия . . . . .	114

<b>Г л а в а 15. Реакции в гомогенной фазе. Сродство, равновесие, сдвиг равновесия . . . . .</b>	<b>115</b>
1. Химическая реакция в гомогенной среде. Сродство и условие равновесия . . . . .	115
2. Сдвиг равновесия . . . . .	116
3. Расчет коэффициентов активности и сродства смеси ван-дер-вальсовых газов . . . . .	117
4. Асимптотический метод расчета сродства . . . . .	119
<b>Г л а в а 16. Термодинамика электродов и гальванических элементов. Необратимые и обратимые электрохимические превращения. Перенапряжение . . . . .</b>	<b>121</b>
1. Разность электрических потенциалов между металлическим электродом и раствором соли того же металла . . . . .	121
2. Обобщение уравнения Нернста . . . . .	123
3. Уравнения Гиббса—Гельмгольца . . . . .	125
4. Случай нескольких электрохимических реакций . . . . .	125
5. Гальванические элементы . . . . .	126
6. Электролиз . . . . .	128
7. Примеры . . . . .	129
<b>Предметный указатель . . . . .</b>	<b>132</b>

## ПРЕДИСЛОВИЕ К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

Предлагаемая вниманию советской научной общественности книга Т. Де Донде и П. Ван Риссельберга «Термодинамическая теория сродства» (книга принципов) была издана в Англии в 1936 г. Она является обобщением ряда работ Т. Де Донде, первая из которых вышла в 1920 г. В этих работах были по существу заложены новые принципы построения химической термодинамики, которые в настоящее время получили последовательное развитие и изложение в фундаментальной химической термодинамике, написанной учениками Де Донде — И. Пригожиным и Р. Дефэем<sup>1</sup>.

Работы Т. Де Донде являлись в основном теоретическими и носили достаточно абстрактный характер. Поэтому их значение для физической химии и прикладных областей было осознано лишь после того, как в указанных трудах его учеников была раскрыта плодотворность развитого Т. Де Донде метода и его эффективность при решении ряда задач, связанных с протеканием химических процессов. В настоящее время идеи Де Донде получили мировое признание.

Характерной особенностью развитой Т. Де Донде термодинамической теории сродства и способа изложения химической термодинамики является то, что он рассматривает химическую реакцию как необратимый процесс. Такой подход позволил ему разрешить ряд затруднений, с которыми приходится сталкиваться при рассмотрении химических реакций с помощью методов, развитых, с одной стороны, в работах Гиббса и его последователей, а с другой,— школой Вант-Гоффа—Нернста.

В самом деле, метод Гиббса, как отмечают И. Пригожин и Р. Дефэй, ограничен в своем приложении к физико-химическим процессам, подобным химическим реакциям, поскольку величины, которыми оперирует этот метод, являются функциями состояния, относящимися либо к системе в целом (например, внутренняя энергия), либо к отдельным ее компонентам (например, химический потенциал). В методе Вант-Гоффа—Нернста используются величины, относящиеся к самой химической реакции, в частнос-

<sup>1</sup> Prigogine I., Defay R. Chemical Thermodynamics. London—New York—Toronto:Longman Green and Co., 1954. Prigogine I., Defay R. Chemische Thermodynamik. Leipzig:1962. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика: Пер. с англ./Под. ред. Михайлова В. А. Новосибирск:Наука, 1966.

ти теплота реакции или максимальная работа, однако они не являются функциями состояния системы в каждый данный момент времени и в то же время зависят от условий протекания процесса (при постоянном давлении или при постоянном объеме). Эти обстоятельства приводят к определенным затруднениям, на которые неоднократно обращалось внимание в литературе.

В результате в подходе Вант-Гоффа—Нернста, с одной стороны, не хватает функции состояния, связанной с химической реакцией, а с другой стороны, хотя и сделан упор на химическую реакцию, но рассматриваются только равновесные и обратимые состояния, тогда как теплота реакции или максимальная работа имеют реальный смысл лишь при условии протекания химического процесса за конечное время.

В работах Т. Де Донде указанные затруднения преодолеваются введением новой функции состояния — сродства, непосредственно характеризующего химическую реакцию и тесно связанного с ее термодинамической необратимостью. С помощью этой функции рассчитывается некомпенсированная теплота или связанное с протеканием химической реакции возрастание энтропии. Для количественного описания химического процесса Т. Де Донде вводит понятие степени полноты реакции  $\xi$ . При этом состояние рассматриваемой системы определяется двумя физическими переменными (например,  $T$  и  $V$  или  $T$  и  $P$ ) и по существу химическими переменными — параметрами  $\xi_i$ , каждый из которых относится к одному из возможных в рассматриваемой системе физико-химических процессов. Понятие степени полноты реакции имеет широкий смысл и может быть использовано для описания не только химических, но и других процессов, в частности фазовых превращений, которые формально можно представить с помощью стехиометрических уравнений, а также процессов типа порядок — беспорядок в твердых растворах, для которых записать химическое уравнение не представляется возможным. Как видим, круг вопросов, рассматриваемых методом Де Донде, необычайно широк. Для указанных выше процессов непосредственный расчет возрастания энтропии неизбежно приводит к введению понятия сродства, которое всегда имеет тот же знак, что и скорость реакции, и может рассматриваться как движущая сила протекающего в системе процесса.

Таким образом, в развитой Т. Де Донде формулировке химической термодинамики сочетаются основные достоин-

ства методов Гиббса и Вант-Гоффа—Нернста и в то же время преодолеваются указанные выше затруднения, связанные с использованием отдельно каждого метода.

Следует отметить, что параллельно с работами Т. Де Донде в 20-х годах настоящего столетия В. Шоттки были развиты принципы построения химической термодинамики, основанные на использовании в качестве основного критерия необратимости реального процесса потери полезной работы по сравнению с соответствующим гипотетическим обратимым процессом. Подход В. Шоттки, обобщенный в известной монографии Шоттки, Улиха, Вагнера<sup>1</sup>, во многом аналогичен подходу Т. Де Донде, однако для неизотермических переходов, как показано И. Пригожиным и Р. Дефэем, понятие «потери полезной работы» не имеет ясного физического смысла, тогда как метод Т. Де Донде применим к описанию необратимых явлений любого рода.

Переведенная нами на русский язык книга Т. Де Донде и П. Ван Риссельберга «Термодинамическая теория сродства» невелика по объему, но очень информативна. В ней последовательно рассматриваются вопросы химической термодинамики в оригинальном толковании. Особое внимание следует обратить на вопросы устойчивости и теоремы модерации. В наиболее общей форме сформулирован и представлен в строгой количественной форме принцип смещения равновесия (принцип Гиббса—Ле Шателье). Очень оригинально приведен вывод правила фаз Гиббса, дающий весьма строгое количественное истолкование понятия компонент, представляющее зачастую в виде определения, к сожалению, не всегда точного.

Можно с уверенностью констатировать, что предлагаемая вниманию советского читателя книга не устарела ни в одной своей строчке. Более того, итогом развития изложенных в ней принципов явилось создание неравновесной термодинамики, за что одному из основоположников ее — И. Р. Пригожину — в 1978 г. была присуждена Нобелевская премия. Именно этим все возрастающим значением труда Т. Де Донде и объясняется наша инициатива по переводу его книги на русский язык. Теорию термодинамического сродства широко применяют в развитии прогрессив-

---

<sup>1</sup> Schottky W., Ulich H., Wagner C. Thermodynamik. Berlin: Verlag von Julius, Springer, 1929 (см. также стереотипное издание этой книги, Springer-Verlag, Berlin—Heidelberg—New-York, 1973. 620 S). Эта монография не переведена на русский язык.

ных методов производства металлов и полупроводниковых материалов, а также в ряде других отраслей. В связи с этим ее уже начали излагать в учебной литературе<sup>1</sup> и можно с уверенностью сказать, что в ближайшем будущем теория термодинамического сродства будет непременной составляющей учебных руководств по химической термодинамике и физической химии.

Издание книги Т. Де Донде и П. Ван Риссельберга на русском языке позволит ознакомиться с оригинальной теорией термодинамического сродства огромной армии научных и инженерно-технических работников, что послужит делу дальнейшего прогресса химической термодинамики и многих аспектов ее практического приложения.

По нашему мнению, книга будет полезна специалистам в области химии и металлургии, металловедения и полупроводникового материаловедения, а также в ряде других областей. Несомненно, ее можно использовать в качестве пособия при изучении физической химии студентами вузов и аспирантами соответствующих специальностей.

В переводе и подготовке книги к изданию принимал участие М. В. Глазов. Инициатива по переводу книги была поддержана акад. Н. М. Жаворонковым, акад. А. В. Новоселовой, член.-корр. АН СССР Я. И. Герасимовым, а также профессорами И. И. Новиковым, С. С. Гореликом и В. Б. Лазаревым.

Ряд специальных вопросов, рассмотренных в книге, с целью их наиболее правильной передачи на русском языке обсуждался с член.-корр. АН СССР Я. И. Герасимовым и проф. Г. Ф. Ворониным. Всем указанным лицам редактор выражает благодарность.

B. M. Глазов

---

<sup>1</sup> Глазов В. М. Основы физической химии. М.: Высшая школа, 1981. 456 с.

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Представляя физико-химикам термодинамическую теорию сродства, мы убеждены в пользе этой обобщающей работы. Систематическое изложение различных понятий, на которых основаны теория координаты реакции, некомпенсированная теплота, сродство, рассматриваемое как функция мгновенного состояния системы, и т. д., должно не только сводиться к большей формальной четкости в обсуждении и толковании результатов эксперимента, но и вести к развитию тех областей науки, в которых требуется особенно тщательный термодинамический подход.

Читатель заметит, что ссылки авторов на оригинальную литературу в значительной степени ограничены статьями и монографиями, в которых впервые была изложена теория сродства, и что ссылки на другие работы далеко не полные. Это является следствием вполне определенной направленности данной работы.

Интерес, с которым было встречено первоначальное, очень сжатое изложение теории<sup>1</sup>, побудил нас подготовить эту более детальную работу.

Нам очень приятно поблагодарить доктора С. Розенблюма из Миннесотского университета почетного члена Бельгийской королевской академии наук за чтение рукописи, а также доктора Ф. О. Кенига из Стэнфордского университета за ценные предложения, сделанные при чтении гранок.

*T. Де Донде,  
П. Ван Риссельберг*

---

<sup>1</sup> Van Rysselberghe P. Chemical Reviews, 1935, v. 16, № 29, p. 37.

## ВВЕДЕНИЕ<sup>1</sup>

Два закона термодинамики означают существование двух функций состояния рассматриваемой системы: ее внутренней энергии и энтропии. Исходя из свойств некомпенсированной теплоты, я в 1922 г. установил существование еще одной функции состояния, связанной с физико-химическими изменениями, а именно сродства *A*. Чтобы получить этот результат, я ввожу понятие координаты  $\xi$  химической реакции, проходящей в закрытой системе, а также необходимые и достаточные условия, чтобы функция *A* оставалась постоянной, если меняется тип превращения. Этот метод дает возможность непосредственно использовать классические теоремы термодинамики для необратимых реакций в системе и выявляет роль, которую играет скорость реакции  $d\xi/dt$ .

Объединяя два закона термодинамики, Гибbs в своей знаменитой работе<sup>2</sup> вводит термодинамический потенциал  $\varepsilon$  и химические потенциалы  $\mu_1$ ,  $\mu_2$ ,  $\mu_3$ . При этом подразумевается, что каждый из этих потенциалов сохраняет постоянное значение в любой системе физических переменных. Важно отметить, что согласно Van Риссельбергу эта гипотеза означает неприменимость термодинамического потенциала Гиббса для произвольной системы физических переменных. Подчеркнем особо, что сродство *A* не зависит от существования этих термодинамических потенциалов.

В этой работе обращено особое внимание на вскрытие как различий, так и глубоких связей между двумя теориями. При этом авторы ограничились основными принципами. По этой причине не приведены некоторые результаты, полученные ранее при изучении скоростей реакций и использовании различных сатистик применительно к молекулам, электронам и фотонам.

Есть и несколько дополнений. Среди наиболее важных следует отметить главы, посвященные физико-химическим

<sup>1</sup> Первоначально теория сродства была издана на французском языке (*L'affinité*, par Th. De Donder, redaction nouvelle par Pierre van. Rysselberghe, Paris, Gauthier-Villars, 1936), затем сразу же (в 1936 г.) переведена на английский язык. Настоящий перевод сделан с английского издания. *Прим. ред.*

<sup>2</sup> Речь идет о работе Дж. В. Гиббса «О равновесии гетерогенных веществ», *Trans Connect. Acad.*, 1875—1876, v. 3, p. 108—248; 1877—1878, p. 343—524. См. русский перевод: *Гибbs Дж. В. Термодинамика. Статистическая механика: Пер. с англ./Под ред. Зубарева Д. Н. М.:Наука, 1982, с. 61—344. Прим. ред.*

приложениям, и особенно главу о гальванических элементах.

При изучении закрытых систем существование внутренней энергии  $U$  и энтропии  $S$  обусловливается зависимостями, которые мы называем обобщенными формулами Клаузиуса [уравнения (2.26), (2.27)] и обобщенными формулами Кельвина [уравнения (2.38), (2.39), (4.71)–(4.74)]. Аналогично существование сродства  $A$  обусловливается фундаментальными зависимостями (4.4), (4.13), (4.14). Эти зависимости принимают различные формы и позволяют нам вывести после дифференцирования какой-либо одной функции (например, свободной энергии  $F$ ) другие функции, описывающие систему при наличии любого типа превращений [уравнения (4.42)–(4.45)]. Среди этих функций наибольшее значение для химии имеет сродство.

В гл. 5 рассмотрены открытые и закрытые системы. Систематически изучаются свойства сродства: зависимости между сродством и химическими потенциалами Гиббса [уравнения (5.21)–(5.39)], фундаментальные свойства этих потенциалов [уравнения (5.40)–(5.59)] и полная вариация сродства [уравнения (5.76)–(5.79)].

Гл. 6 посвящена вычислению средней теплоты реакции и среднего сродства. В гл. 7 приводится детальный вывод полного дифференциала сродства для случая закрытых систем. Эти результаты используются в гл. 8 и 9 для изучения превращений при постоянном сродстве и для случая состояния устойчивого равновесия. Гл. 10 посвящена рассмотрению виртуальных сдвигов равновесия в гетерогенных системах и правилу фаз. Идеальные газы подробно изучаются в гл. 11. В ней детально изложены расчеты термодинамических потенциалов, сродства и химических потенциалов, компонентов для смеси идеальных газов [уравнения (4.28)–(11.97')]. Показано, что для такой системы переменные  $T$  и  $S$  (температура и энтропия) или переменные  $p$  и  $V$  (давление и объем) не определяют полностью значение термодинамического потенциала.

Для сравнения реальных систем с идеальными в гл. 12 введены согласно Г. Н. Льюису коэффициенты активности, активности и фугитивности. Таким образом, можно записать сродство реальной системы в форме, очень похожей на ту, в которой записывается сродство для смеси идеальных газов. Завершает эту главу строгий расчет химических потенциалов. В гл. 13 в более совершенной форме записаны теоремы модерации, которые уже были даны ранее в третьей части «Сродства» в 1934 г. Фундаментальное не-

равенство  $A_V > 0$  представлено как правильная и наиболее общая форма принципа Ле Шателье—Брауна.

В гл. 14 и 15 детально изучается (при помощи формул, полученных в предыдущих главах) переход компонента из одной фазы в другую и химические реакции в гомогенной среде. В гл. 16 установлены термодинамические свойства электрохимических систем и определена степень перенапряжения в необратимых электрохимических превращениях. Особое внимание следует обратить на формулу (16.17).

На основе теории сродства целесообразно рассмотреть ряд специальных тем: скорости реакций, которые частично уже рассматривались в первой части «Сродства» (Paris, Gauthier-Villars, 1927, р. 27—30, 42—45) и в третьей части (Paris, Gauthier-Villars, 1934, р. 1—41), а также в статьях, опубликованных некоторыми моими сотрудниками; статистические теории физической химии, частично изложенные во второй части «Сродства» (Paris, Gauthier-Villars, 1931, р. 50—72), а также в третьей части (р. 55—69, 86—90); перенапряжение в электрохимии; термоэлектрические явления. Метод, принципы которого изложены в данной работе, был применен с успехом в различных областях. Отметим «L'Etude de l'azeotropisme dynamique» Г. Шоулса и «L'Azeotropisme—Equations nouvelles des états indifferents» Р. Дефэя (дополнение ко второй части «Сродства»), заметки, опубликованные как дополнение к третьей части «Сродства» в соавторстве с И. Дюпоном и П. Ван Риссельбергом «L'Etude thermodynamique de la tension Superficielle» Р. Дефэя (Paris, Gauthier-Villars, 1934).

Различные методы вычисления сродства изложены и иллюстрированы многочисленными примерами в работе Г. Ван Лерберге (Calcul des affinités physico-chimiques, Paris, Gauthier-Villars, 1931, отдельный выпуск 15, Memorial des Sciences physiques).

Предлагаемая вниманию читателя книга о моей теории сродства появилась благодаря усилиям П. Ван Риссельберга. Она значительно улучшена и дополнена, что явилось следствием обмена идеями как теоретического, так и экспериментального плана.

П. Ван Риссельберг смог значительное время находиться в Бельгии, благодаря стипендии «Комиссии по пособиям Бельгийского фонда образования»

T. De Donde

Для меня является приятным долгом выразить здесь мою сердечную благодарность «Комиссии по пособиям

Бельгийского фонда образования», неоднократное великолепие которой помогло мне не только подготовиться под руководством проф. Де Донде к написанию данной работы, но и довести ее до конца во время пребывания в Брюссельском университете.

*П. Ван Риссельберг*

**СИМВОЛЫ, ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ДЛЯ ОБОЗНАЧЕНИЯ  
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ  
В НЕКОТОРЫХ ВАЖНЕЙШИХ РАБОТАХ ПО ТЕРМОДИНАМИКЕ**

Авторы	Внутрен- няя энер- гия	Энтальпия	Свободная энергия Гельмгольца, или макси- мальная ра- бота	Термодинами- ческий потен- циал Гиббса
Де Донде, новое издание	$E^{**}$	$H$	$F$	$G$
Де Донде, старое издание [1]	$U$	$\Psi$	$F$	$H$
Гиббс [2]*	$\epsilon$	$\chi$	$\psi$	$\xi$
Дюгем [3]	$U$	—	$F$	$\Phi$
Гуггенгейм [4] *	$E$	$H$	$F$	$G$
Льюис и Рэндалл [5] *	$E$	$H$	$A$	$F$
Массье [6]	$U$	$U'$	$-t\psi$	$-t\psi$
Паркинсон [7] *	$U$	$H$	$F$	$Z$
Планк [8]	$U$	$W$	$-T\psi, F$	$-T\Phi$
Sackur [9]	$E_v$	$E_p$	$F_v$	$F_p$
Шоттки, Улих и Вагнер [10] *	$U$	$W$	$F$	$G$
Улих [11] *	$U$	$W$	$F$	$G$
Ван Лерберге [12]	$U$	$I$	$F$	$H$

Примечание. Библиографический список к таблице \*:

1. *De Donder Th. L'Affinite*. Paris:Gauthier-Villars, Part I, 1927; Part II, 1931; Part III, 1934.

2. *Gibbs J. W. Collected works*, v. I. *Thermodynamics*, N.-Y.:Langmans Green and Co., 1928. (См. также *Гиббс Дж. В. Термодинамические работы*: Пер. с англ./Под ред. Семенченко В. К. М.—Л.:Гостехтеоретиздат, 1950. 492 с., Термодинамика. Статистическая механика: Пер. с англ./Под ред. Зубарева Д. Н. М.:Наука, 1982, 584 с.)

3. *Duhem P. Traité elementaire de Mécanique chimique*. Paris:Hermann, 1897.

4. *Guggenheim E. A. Modern Thermodynamics by the Methods of J. W. Gibbs*. London:Methuen, 1933. (См. также *Гуггенгейм Е. А. Современная термодинамика, изложенная по методу Гиббса*. М.—Л.:Госхимиздат, 1941. 188 с.).

5. *Lewis G. N., Randall M. Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances*. N.-Y.:Mc Graw-Hill, 1923. (См. также *Льюис*

и Рендалл. Химическая термодинамика: Пер. с англ./Под ред. Ребиндера П. А. Л.:ОНТИ, Химтеорет., 1936. 532 с.).

6. Massieu F. Comptes Rendus. Paris Academy of Sciences, 1869, v. 69, p. 858, 1057.

7. Partington J. R. Chemical Thermodynamics. London:Constable, 1924. (См. также Партингтон Дж. Р., Раковский А. В. Химическая термодинамика: Пер. с англ. Герасимова Я. И./Под ред. Раковского А. В. М.—Л.:ГОНТИ, 1932. 383 с.).

8. Planck M. Einführung in die Theorie der Wärme. Leipzig:Hirzel, 1930.

9. Sackur O. Lehrbuch der Thermochemie und Thermodynamik, 2-nddition. Berlin:Springer, 1928.

10. Schottky W., Ulich H., Wagner C. Thermodynamik. Berlin:Springer, 1929. (См. также Schottky W. Thermodynamik. Berlin—Heidelberg — N.-Y.:Springer-Verlag, 1973. 620 р.).

11. H. Ulich. Chemische Thermodynamik. Dresden — Leipzig:Steinkopff, 1930. (См. также Улих Г. Химическая термодинамика: Пер. с нем. Болтунова Ю. А., Бушмакина И. Н., Мищенко К. П./Под. ред. Мищенко К. П. Л.:Госхимтехиздат, 1933. 304 с.).

12. Van Lerberghe G. Calcul des Affinités physico-chimiques. Memorial des Sciences Physiques. Paris:Gauthier-Villars, 1931.

---

\* В список внесены дополнения о более поздних изданиях (см. в скобках), упомянутых авторами книг. Прим. ред.

\*\* В переводе, сделанном с нового издания теории сродства Т. Де Донде, вместо  $E$  принято обозначение внутренней энергии по старому изданию, т. е.  $U$ , поскольку это обозначение в настоящее время распространено в отечественной литературе по термодинамике. Прим. ред.

## ОБОЗНАЧЕНИЯ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В ДАННОЙ КНИГЕ

$A$  — сродство,

$a$  — индекс, обозначающий фазу,

$a'_{V\xi}$  — некомпенсированный термический коэффициент при  $V$ ,  
 $\xi=\text{const}$ ,

$b'_{S\xi}$  — некомпенсированный термический коэффициент при  $S$ ,  
 $\xi=\text{const}$ ,

$C_\gamma$  — мольная концентрация составляющей  $\gamma$ ,

$C_{p\xi}$  — общая теплоемкость при  $p$ ,  $\xi=\text{const}$ ,

$C_{V\xi}$  — общая теплоемкость при  $V$ ,  $\xi=\text{const}$ ,

$C'_{p\xi}, C'_{V\xi}$  — некомпенсированные теплоемкости,

$c_{p\gamma}$  — парциальная мольная теплоемкость составляющей  $\gamma$  при  $p=\text{const}$ ,

$c_{v\gamma}$  — парциальная мольная теплоемкость составляющей  $\gamma$  при  $V=\text{const}$ ,

$c$  — число составляющих; индекс, обозначающий последний компонент,

$d$  — знак дифференцирования, относящийся к реальному превращению в закрытой системе,

$\partial$  — знак частного дифференцирования,

$U$  — внутренняя энергия,

- $e$  — электродвижущая сила,  
 $e_\gamma$  — парциальная мольная энергия составляющей  $\gamma$ ,  
 $F$  — свободная энергия Гельмгольца,  
 $F$  — постоянная Фарадея (96500 кулонов),  
 $F^*_{VT}$  — вторая производная  $F$  по  $\xi$  при  $V, T=\text{const}$ ,  
 $f_\gamma^*$  — парциальная мольная свободная энергия составляющей  $\gamma$ ,  
 $f_\gamma$  — коэффициент активности составляющей  $\gamma$ ,  
 $G$  — термодинамический потенциал Гиббса,  
 $G^*_{pT}$  — вторая производная  $G$  по  $\xi$  при  $p, T=\text{const}$ ,  
 $g$  — осмотический коэффициент,  
 $g'_{\nu\xi}$  — некомпенсированный термический коэффициент при  $y, \xi=\text{const}$ ,  
 $H$  — энтальпия,  
 $h_\gamma$  — парциальная мольная энтальпия составляющей  $\gamma$ ,  
 $h_{T\xi}$  — термический коэффициент при  $T, \xi=\text{const}$ ,  
 $h'_{T\xi}$  — некомпенсированный термический коэффициент при  $T, \xi=\text{const}$ ,  
 $I$  — сила тока,  
 $i$  — индекс, обозначающий произвольную составляющую,  
 $i_{s\xi}$  — некомпенсированный термический коэффициент при  $p, \xi=\text{const}$ ,  
 $j$  — индекс, обозначающий произвольную составляющую,  
 $j'_{p\xi}$  — некомпенсированный термический коэффициент при  $p, \xi=\text{const}$ ,  
 $K, K^*, K_1$  — константы равновесия,  
 $k_\gamma$  — парциальная константа составляющей  $\gamma$ ,  
 $k$  — индекс, обозначающий произвольную составляющую,  
 $l_{T\xi}$  — термический коэффициент при  $T, \xi=\text{const}$ ,  
 $l'_{T\xi}$  — некомпенсированный термический коэффициент при  $T, \xi=\text{const}$ ,  
 $l$  — индекс, обозначающий произвольную составляющую,  
 $M_\gamma$  — химический символ или мольная масса составляющей  $\gamma$ ,  
 $m_\gamma$  — масса составляющей  $\gamma$ ,  
 $m$  — общая масса,  
 $N_\gamma$  — мольная доля составляющей  $\gamma$ ,  
 $n_\gamma$  — число молей составляющей  $\gamma$ ,  
 $n$  — общее число молей,  
 $P$  — тепловая мощность системы; осмотическое давление,  
 $p$  — давление,  
 $Q$  — теплота, полученная системой в ходе данного превращения,  
 $Q'$  — некомпенсированная теплота, полученная системой в ходе данного превращения,  
 $q'_{x\xi}$  — некомпенсированный термический коэффициент при постоянных  $x$  и  $\xi$ ,  
 $R$  — универсальная газовая постоянная,  
 $r_{VT}, r_{pT}$  — различные теплоты реакций,  
 $r_{Sp}, r_S, r_{xy}$   
 $r$  — число независимых реакций,  
 $S$  — энтропия,  
 $s_\gamma$  — парциальная мольная энтропия составляющей  $\gamma$ ,  
 $T$  — абсолютная температура,

- $t$  — время,  
 $V$  — объем,  
 $v_\gamma$  — парциальный мольный объем составляющей  $\gamma$ ,  
 $v$  — скорость реакции,  
 $w$  — вариантность (правило фаз),  
 $X$  — частная производная  $Z$  по  $x$ ; произвольная экстенсивная величина,  
 $x$  — произвольная физическая переменная,  
 $Y$  — частная производная  $Z$  по  $y$ ,  
 $y$  — произвольная физическая переменная,  
 $Z$  — термодинамический потенциал в переменных  $x$  и  $y$ ,  
 $z_\gamma$  — отношение заряда грамм-иона составляющей  $\gamma$  к заряду грамм-иона водорода; электрохимическое число,  
 $\alpha$  — состояние системы,  
 $\beta$  — то же,  
 $\gamma$  — произвольные составляющие,  
 $\Delta_{pt}$  — удельное расширение системы при  $p, T = \text{const.}$ ,  
 $\Delta_{vt}$  — то же, при  $V, T = \text{const.}$ ,  
 $\delta$  — знак вариации, соответствующий любому превращению,  
 $\eta_\gamma$  — функция, зависящая от  $T$ , в выражении для  $\mu_\gamma$  идеального газа,  
 $\mu_\gamma$  — химический потенциал составляющей  $\gamma$ ,  
 $v_\gamma$  — стехиометрический коэффициент составляющей  $\gamma$ ,  
 $\xi$  — координата реакции,  
 $\pi_\gamma$  — химический потенциал составляющей  $\gamma$ ,  
 $\Pi$  — произведение по всем значениям  $\gamma$ ,  
 $\tau_\gamma$  — индекс реакции,  
 $\Sigma$  — сумма по всем значениям  $\gamma$ ,  
 $\tau_{\gamma^i}$  — отношение мольной доли составляющей  $\gamma$  к мольной доле  $i$ -той составляющей,  
 $\Phi_\gamma$  — фугитивность составляющей  $\gamma$ ,  
 $\Phi$  — число фаз.

# Глава 1

## ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ЗАКРЫТЫХ СИСТЕМАХ

### 1. СОСТАВЛЯЮЩИЕ СИСТЕМЫ

Обозначим через  $m_1, \dots, m_\gamma, \dots, m_c$  массы *c* составляющих системы. В первых главах мы не будем вводить точное понятие фазы. Два физических состояния одного и того же тела будут рассматриваться как различные химические составляющие системы.

Общая масса системы определяется выражением

$$m = \sum_{\gamma} m_{\gamma}, \text{ где } \gamma = 1, 2, \dots, c. \quad (1.1)$$

Молекулы и моли. Обозначим через  $M_1, \dots, M_\gamma, \dots, M_c$  мольные массы. Мольную массу, поделенную на число Авогадро<sup>1</sup> ( $6,023 \cdot 10^{23}$ ), условимся называть молекулярной массой. Число молей  $n_{\gamma}$  составляющей  $\gamma$ , таким образом, определяется тождеством:

$$n_{\gamma} \equiv m_{\gamma}/M_{\gamma}. \quad (1.2)$$

### 2. ХИМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ В ЗАКРЫТОЙ СИСТЕМЕ, ОБРАЗОВАННОЙ *c* СОСТАВЛЯЮЩИМИ

Система считается закрытой, если в течение рассматриваемого превращения массообмен с внешней средой отсутствует. Другими словами, любое изменение масс будет являться только результатом самопроизвольной химической реакции, причем эта реакция сопровождается либо изменением химического состава системы, либо изменением физического состояния одной или нескольких составляющих. В случае протекания одной химической реакции на основании закона кратных отношений можно записать:

$$\left. \begin{array}{l} m_1 - m_1^0 = v_1 M_1 \xi \\ \cdots \cdots \cdots \cdots \\ m_{\gamma} - m_{\gamma}^0 = v_{\gamma} M_{\gamma} \xi \\ \cdots \cdots \cdots \cdots \\ m_c - m_c^0 = v_c M_c \xi, \end{array} \right\} \quad (1.3) \text{ или } \left. \begin{array}{l} n_1 - n_1^0 = v_1 \xi \\ \cdots \cdots \cdots \cdots \\ n_{\gamma} - n_{\gamma}^0 = v_{\gamma} \xi \\ \cdots \cdots \cdots \cdots \\ n_c - n_c^0 = v_c \xi, \end{array} \right\} \quad (1.3')$$

<sup>1</sup> В оригинале было приведено устаревшее значение числа Авогадро ( $6,06 \cdot 10^{23}$ ). Прим. ред.

где  $\xi$  — вспомогательная переменная, обозначающая степень протекания реакции<sup>1</sup>, или координата реакции. (Будем откладывать величины  $\xi$  на оси, направленной слева направо. Началу реакции соответствует  $\xi=0$ ). Таким образом,  $m_1^0, \dots, m_c^0$  представляют собой начальные массы составляющих системы, т. е. массы в момент времени  $t=0$ . Символы  $v_1, \dots, v_c$  — стехиометрические коэффициенты.

Учитывая уравнения (1.3) в соответствии с законом сохранения массы, получаем:

$$0 = \sum_{\gamma} v_{\gamma} M_{\gamma}. \quad (1.4)$$

Уравнение (1.4) — это уравнение химической реакции.

**Отправные условия.** Будем считать, что члены, стоящие в правой части уравнения (1.4), являются положительными и их стехиометрические коэффициенты будем обозначать символами  $v_{\gamma}$ . В то же время члены, стоящие в левой части уравнения (1.4), будем считать отрицательными и их стехиометрические коэффициенты обозначать символами  $v_{\gamma''}$ .

Таким образом, имеем:

$$\sum_{\gamma''} |v_{\gamma''}| M_{\gamma''} = \sum_{\gamma'} v_{\gamma'} M_{\gamma'}. \quad (1.5)$$

Если массы составляющих в правой части химического уравнения (1.5) увеличиваются, то считаем, что реакция идет слева направо. В этом случае переменная  $\xi$  возрастает.

Дифференцируя (1.3) и (1.3') для рассматриваемой здесь закрытой системы, имеем:

$$\frac{dm_1}{v_1 M_1} = \frac{dm_2}{v_2 M_2} = \dots = \frac{dm_c}{v_c M_c} = d\xi, \quad (1.6)$$

$$\text{или } \frac{dn_1}{v_1} = \frac{dn_2}{v_2} = \dots = \frac{dn_c}{v_c} = d\xi. \quad (1.6')$$

<sup>1</sup> Де Донде ввел понятие степени протекания реакции, или химической переменной, в своих работах: *Lecons de Thermodynamique et de Chimie physique*, Paris: Gauthier-Villars, 1920 [см. с. 117, формула (318), переменная  $\mu_p$ ]; *Transformations physiques et chimiques des systemes de Gibbs*. Academie Royale de Belgique. Bulletins de la Classe des Sciences, 1920 (June 5-th), ser. 5, v. 6, p. 315—328 [см. с. 323, формула (29), переменная  $\mu_p$ ]; *L'Affinite. Applications aux gaz parfaits*. Academie Royale de Belgique. Bulletins de la Classe des Sciences, 1922 (2-nd May), ser. 5, v. 7, p. 197—205 [см. с. 199, формула (6), переменная  $\mu$ ].

Де Донде в своих последующих работах использовал эту переменную систематически, обозначая ее символом  $\xi$ . Прим. авт.

Назовем величину  $v_\gamma M_\gamma$ , относящуюся к составляющей  $\gamma$ , мольной группой. Таким образом, произведение  $v_\gamma M_\gamma$  представляет собой массу мольной группы составляющей  $\gamma$ , а  $m_\gamma/v_\gamma M_\gamma$ , или  $n_\gamma/v_\gamma$ , обозначает число мольных групп, присутствующих в системе в момент времени  $t$ .

Инертными составляющими являются такие, массы которых остаются неизменными, а их стехиометрические коэффициенты тождественно равны нулю.

Примеры: 1. Синтез аммиака описывается уравнением реакции  $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ . Обозначая эти три составляющие цифрами 1, 2 и 3 соответственно, имеем  $v_1 = -1$ ,  $v_2 = -3$ ,  $v_3 = 2$ . Согласно (1.6') запишем:

$$\frac{dn_1}{-1} = \frac{dn_2}{-3} = \frac{dn_3}{2} = d\xi .$$

2. Кристаллизацию воды можно представить в виде реакции  $H_2O^l \rightarrow H_2O^s$ . Обозначая цифрами 1 и 2 воду и лед соответственно, имеем  $v_1 = -1$ ,  $v_2 = 1$ . Согласно (1.6) запишем

$$\frac{dn_1}{-1} = \frac{dn_2}{1} = d\xi .$$

### 3. СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ

Предположим, что реакция (1.4) проходит в строго определенных физических условиях, тогда  $\xi$  хорошо находится как функция времени  $t$ . При этом можно найти производную  $d\xi(t)/dt$ . Пусть

$$\vec{v} = d\xi(t)/dt. \quad (1.7)$$

Символ  $\vec{v}$  по определению — скорость реакции в момент времени  $t$ . Она является отношением приращения  $d\xi$  (положительного, отрицательного или равного нулю) числа мольных групп любой из составляющих  $\gamma$  к промежутку времени  $dt$ , которому соответствует данное изменение состава. Всегда будем предполагать, что  $dt > 0$ . В соответствии с (1.2) и (1.7) имеем:

$$dn_\gamma/dt = v_\gamma \vec{v}. \quad (1.8)$$

Скорость увеличения массы  $m_\gamma$  составляющей  $\gamma$  определяется уравнением

$$dm_\gamma/dt = v_\gamma M_\gamma \vec{v}. \quad (1.9)$$

В том случае, если реакция проходит при постоянном объеме  $V$ , что часто бывает на практике, обычно исполь-

зуют скорость изменения концентрации одной из составляющих  $\gamma$ . В этом случае можно записать:

$$dc_{\gamma}/dt = (\nu_{\gamma}/V) \vec{v}, \quad (1.10)$$

причем  $c_{\gamma}$  определяется как

$$c_{\gamma} = n_{\gamma}/V. \quad (1.11)$$

Пример. В случае синтеза аммиака  $dn_3/dt = 2\vec{v}$ . И если реакция идет при постоянном объеме, то  $dc_3/dt = 2\vec{v}/V$ .

#### 4. СЛУЧАИ НЕСКОЛЬКИХ ОДНОВРЕМЕННО ПРОТЕКАЮЩИХ РЕАКЦИЙ

Если в системе могут одновременно идти  $r$  реакций (слово реакция используется в смысле определения, данного выше), то обозначим эти реакции индексами  $\rho$  и запишем для увеличения числа молей составляющей  $\gamma$  в результате  $\rho$ -той реакции

$$dn_{\gamma\rho} = \nu_{\gamma\rho} d\xi_{\rho}, \quad \text{где } \rho = 1, 2, \dots, r \quad (1.12)$$

или, интегрируя:

$$n_{\gamma\rho} - n_{\gamma\rho}^0 = \nu_{\gamma\rho} \xi_{\rho}. \quad (1.13)$$

Пусть  $v_{\rho}$  — скорость  $\rho$ -той реакции, тогда

$$\vec{v}_{\rho} = d\xi_{\rho}/dt. \quad (1.14)$$

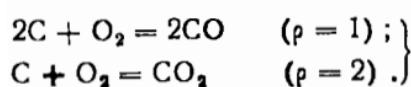
Складывая  $r$  уравнений (1.12) и принимая во внимание (1.14), имеем:

$$dn_{\gamma}/dt = \sum_{\rho} \nu_{\gamma\rho} \vec{v}_{\rho}, \quad (1.15)$$

$$dn_{\gamma} = \sum_{\rho} dn_{\gamma\rho}. \quad (1.16)$$

Очевидно, что эти  $r$  реакций должны быть независимы, т. е. ни одна из них не может быть получена как линейная комбинация других.

Пример. Рассмотрим систему, состоящую из углерода С ( $\gamma=1$ ), кислорода  $O_2$  ( $\gamma=2$ ),monoокси углерода  $CO$  ( $\gamma=3$ ) и двуокиси углерода  $CO_2$  ( $\gamma=4$ ). В этой системе возможны две независимые реакции, а именно:



Имеем

$$\left. \begin{aligned} \frac{dn_{11}}{-2} &= \frac{dn_{21}}{-1} = \frac{dn_{31}}{2} = d\xi_1 ; \\ \frac{dn_{12}}{-1} &= \frac{dn_{22}}{-1} = \frac{dn_{42}}{1} = d\xi_2 . \end{aligned} \right\}$$

или, суммируя:

$$\left. \begin{aligned} dn_1 &= -2d\xi_1 - d\xi_2 ; \\ dn_2 &= -d\xi_1 - d\xi_2 ; \\ dn_3 &= 2d\xi_1 ; \\ dn_4 &= d\xi_2 . \end{aligned} \right\}$$

## Г л а в а 2

### ПЕРВЫЙ И ВТОРОЙ ЗАКОНЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

#### 1. ПЕРВЫЙ ЗАКОН

В этой главе будут рассмотрены только закрытые физико-химические системы, для которых первый закон термодинамики записывается следующим образом:

$$dU = dQ - pdV , \quad (2.1)$$

где  $dQ$  — количество тепла, полученное системой за промежуток времени от  $t$  до  $t+dt$ ;  $p$  — давление (предполагается, что  $p$  постоянно во всех частях системы);  $V$  — объем системы. Таким образом,  $pdV$  — внешняя работа, которую совершает система за этот же промежуток времени  $dt$ , а  $U$  — функция состояния системы, которая называется внутренней энергией.

Внутреннюю энергию  $U$  запишем, например, как функцию переменных  $V$ ,  $p$  и чисел молей  $n_1, \dots, n_c$ :

$$U \equiv U(V, p, n_1, \dots, n_c) . \quad (2.2)$$

Если система закрытая, то в соответствии с (1.3) имеем:

$$U \equiv U(V, p, \xi ; n_1^0, \dots, n_c^0), \quad (2.3)$$

или иначе

$$U \equiv U(V, p, \xi) . \quad (2.4)$$

Полный дифференциал  $dU$  равен значению  $U$  в момент времени  $t+dt$  минус значение величины  $U$  в момент вре-

мени  $t$  ( $dt > 0$ ). Его можно записать следующим образом<sup>1</sup>:

$$dU = \left(\frac{dU}{dV}\right)_{pn} dV + \left(\frac{dU}{dp}\right)_{Vn} dp + \sum_{\gamma} \left(\frac{dU}{dn_{\gamma}}\right)_{Vp(n)} dn_{\gamma}, \quad (2.5)$$

так как система закрытая, то

$$dU = \left(\frac{dU}{dV}\right)_{p\xi} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_{V\xi} dp + \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{Vp} d\xi, \quad (2.6)$$

$$\text{где } \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{Vp} = \sum_{\gamma} \nu_{\gamma} \left(\frac{\partial U}{\partial n_{\gamma}}\right)_{Vp(n)}. \quad (2.7)$$

Заметим, что в (2.3)

$$dn_{\gamma}^0/dt \equiv 0 \quad (\gamma = 1, 2, \dots, c). \quad (2.8)$$

Необходимо помнить, что в этом выражении знак дифференциала  $d$  относится к бесконечно малому физико-химическому изменению, происходящему в системе за время от  $t$  до  $t+dt$  ( $dt > 0$ ). В дальнейшем будет использован вариационный знак  $\delta$  для того, чтобы обозначить любое возможное изменение (виртуальное или реальное) состояния открытой или закрытой системы.

## 2. ВТОРОЙ ЗАКОН

Обратимые изменения. Для любого обратимого изменения состояния закрытой системы второй закон термодинамики записывается следующим образом:

$$TdS - dQ = 0, \quad (2.9)$$

где  $S$  — функция состояния системы, называемая энтропией. Как и внутренняя энергия  $U$ , энтропия является функцией переменных, определяющих состояние системы в момент времени  $t$ . Например

$$S \equiv S(V, p; n_1, \dots, n_c). \quad (2.10)$$

Так как система закрытая, то в соответствии с (1.3') можно записать:

$$S \equiv S(V, p, \xi; n_1^0, \dots, n_c^0), \quad (2.11)$$

<sup>1</sup> Производная  $(\partial U/\partial V)_{pn}$  — частная производная при постоянных  $p$  и всех  $n_{\gamma} S(n_1, \dots, n_c)$ . Производная  $(\partial U/\partial n_{\gamma})_{Vp(n)}$  — частная производная при постоянных  $V, p$  и чисел молей всех составляющих, кроме  $n_{\gamma}$ . Индекс  $(n)$  при записи этой производной в дальнейшем будет опущен, так как из-за этого не может возникнуть недоразумений. Прим. авт.

или иначе

$$S \equiv S(V, p, \xi) .$$

(2.12)

В (2.9)  $T$  — также функция состояния системы. Эта функция — абсолютная (термодинамическая) температура (или температура Кельвина):

$$T \equiv T(V, p; n_1, \dots, n_c) .$$

(2.13)

Для закрытой системы

$$T \equiv T(V, p, \xi; n_1^0, \dots, n_c^0) ,$$

(2.14)

или иначе

$$T \equiv T(V, p, \xi) .$$

(2.15)

Полные дифференциалы  $dS$  и  $dT$  записываются аналогично дифференциальному  $dU$  [см. формулы (2.5) и (2.6)].

Не обратимые изменения. Используя те же обозначения для любого необратимого, т. е. естественного или самопроизвольного, изменения в закрытой системе, имеем:

$$TdS - dQ > 0 .$$

Пусть<sup>1</sup>

$$TdS - dQ \equiv dQ' ,$$

(2.17)

где  $dQ'$  — некомпенсированная теплота превращения. Это понятие было введено Клаузиусом.

В соответствии с (2.9), (2.16) и (2.17)  $dQ'$  не может быть меньше нуля. Если изменение обратимое, то  $dQ' = 0$ , а если необратимое, то  $dQ' > 0$ .

Замена переменных. Всегда удобно определять состояние системы с помощью двух физических переменных  $x$  и  $y$  (например,  $V$  и  $p$ ,  $V$  и  $T$ ,  $p$  и  $T$ ,  $S$  и  $V$ ,  $S$  и  $p$ ,  $S$  и  $T$ ) и использовать в качестве химических переменных  $n_1, \dots, n_c$  или в случае закрытых систем  $\xi$ . Переход от переменных  $V$  и  $p$  к переменным  $x$  и  $y$  допустим только в том случае, если Якобиан  $\partial(x, y)/\partial(V, p)$  не равен нулю.

<sup>1</sup> Метод, заключающийся в изучении реальных превращений в закрытых системах во времени с использованием представления о некомпенсированной теплоте, разработан Де Дондером. *De Donder Th. Lecons de Thermodynamique et de Chimie Physique. Paris: Gauthier-Villars* (см. с. 80 и дальше). Прим. авт.

### 3. ТЕПЛОТЫ РЕАКЦИЙ И ТЕРМИЧЕСКИЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ

Запишем дифференциал  $dQ$  в переменных  $V, T, \xi$ :

$$dQ = l_{T\xi} dV + C_{V\xi} dT - r_{VT} d\xi. \quad (2.18)$$

Из (2.1) и (2.18) можно вывести следующие соотношения:

$$\left. \begin{aligned} (\partial U / \partial V)_{T\xi} &= l_{T\xi} - p; \\ (\partial U / \partial T)_{V\xi} &= C_{V\xi}; \\ (\partial U / \partial \xi)_{VT} &= -r_{VT}. \end{aligned} \right\} \quad (2.19)$$

Физический смысл коэффициентов  $l_{T\xi}$  и  $C_{V\xi}$ , а также теплоты реакции  $r_{VT}$  очевиден из уравнения (2.18);  $C_{V\xi}$  — общая теплоемкость системы при постоянных объеме и составе.

Аналогично можно записать:

$$dQ' = l'_{T\xi} dV + C'_{V\xi} dT - r'_{VT} d\xi. \quad (2.20)$$

Таким образом, из (2.17), (2.18) и (2.20) следует, что

$$\left. \begin{aligned} (\partial S / \partial V)_{T\xi} &= (l_{T\xi} + l'_{T\xi})/T; \\ (\partial S / \partial T)_{V\xi} &= (C_{V\xi} + C'_{V\xi})/T; \\ (\partial S / \partial \xi)_{VT} &= -(r_{VT} + r'_{VT})/T. \end{aligned} \right\} \quad (2.21)$$

Соответственно для переменных  $p, T, \xi$  имеем:

$$dQ = h_{T\xi} dp + C_{p\xi} dT - r_{pT} d\xi \quad (2.22)$$

и

$$\left. \begin{aligned} (\partial U / \partial p)_{T\xi} &= h_{T\xi} - p(\partial V / \partial p)_{T\xi}; \\ (\partial U / \partial T)_{p\xi} &= C_{p\xi} - p(\partial V / \partial T)_{p\xi}; \\ (\partial U / \partial \xi)_{pT} &= -r_{pT} - p(\partial V / \partial \xi)_{pT}. \end{aligned} \right\} \quad (2.23)$$

Аналогично можно записать равенство:

$$dQ' = h'_{T\xi} dp + C'_{p\xi} dT - r'_{pT} d\xi, \quad (2.24)$$

а также соответствующие уравнения:

$$\left. \begin{aligned} (\partial S / \partial p)_{T\xi} &= (h_{T\xi} + h'_{T\xi})/T; \\ (\partial S / \partial T)_{p\xi} &= (C_{p\xi} + C'_{p\xi})/T; \\ (\partial S / \partial \xi)_{pT} &= -(r_{pT} + r'_{pT})/T. \end{aligned} \right\} \quad (2.25)$$

#### 4. ОБОБЩЕНИЕ ФОРМУЛ КЛАУЗИУСА И КИРХГОФФА

Представляя  $dU$  как полный дифференциал в соответствии с (2.19), получаем обобщение соотношений Клаузиуса:

$$\left. \begin{aligned} (\partial C_{V\xi}/\partial V)_{T\xi} &= [\partial(l_{T\xi} - p)/\partial T]_{V\xi}; \\ (\partial r_{VT}/\partial T)_{V\xi} &= -(\partial C_{V\xi}/\partial \xi)_{VT}; \\ (\partial r_{VT}/\partial T)_{T\xi} &= -[\partial(l_{T\xi} - p)/\partial \xi]_{VT}. \end{aligned} \right\} \quad (2.26)$$

Если использовать переменные  $p$ ,  $T$ ,  $\xi$ , то аналогичные соотношения получаются как следствие (2.23):

$$\left. \begin{aligned} (\partial C_{p\xi}/\partial p)_{T\xi} &= [\partial(h_{T\xi} + V)/\partial T]_{p\xi}; \\ (\partial r_{pT}/\partial T)_{p\xi} &= -(\partial C_{p\xi}/\partial \xi)_{pT}; \\ (\partial r_{pT}/\partial p)_{T\xi} &= -[\partial(h_{T\xi} + V)/\partial \xi]_{pT}. \end{aligned} \right\} \quad (2.27)$$

Вторая формула (2.27) является обобщением формулы Кирхгоффа. Можно также записать:

$$(\partial r_{pT}/\partial T)_{p\xi} = -\sum_{\gamma} v_{\gamma} (\partial C_{p\xi}/\partial n_{\gamma})_{pT}. \quad (2.28)$$

Введем обозначение

$$(\partial C_{p\xi}/\partial n_{\gamma})_{pT} \equiv c_{p\gamma}. \quad (2.29)$$

С учетом (2.28) и (2.29) имеем:

$$(\partial r_{pT}/\partial T)_{p\xi} = -\sum_{\gamma} v_{\gamma} c_{p\gamma}, \quad (2.30)$$

где  $c_{p\gamma}$  — парциальная мольная теплоемкость составляющей  $\gamma$  при постоянном давлении.

#### 5. ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ ОБ ЭКСТЕНСИВНЫХ ВЕЛИЧИНАХ

Рассмотрим какую-либо экстенсивную величину  $X$  (например,  $V$ ,  $S$ ,  $U$ ,  $C_{p\xi}$  и т. д.). Предположим, что эта величина является однородной функцией первого порядка относительно  $n_1, \dots, n_c$ .

В соответствии с теоремой Эйлера об однородных функциях

$$\sum_{\gamma} n_{\gamma} (\partial X/\partial n_{\gamma})_{pT} = X. \quad (2.31)$$

Очевидно, что физические интенсивные переменные  $p$  и  $T$  должны оставаться при дифференцировании постоянными. Для простоты записи положим:

$$(\partial X/\partial n_{\gamma})_{pT} \equiv x_{\gamma}, \quad (2.32)$$

где  $x_{\gamma}$  — парциальная мольная величина составляющей  $\gamma$ , соответствующая экстенсивному свойству  $X$  всей системы.

Согласно принятому допущению относительно  $X$  величина  $x_\gamma$  является непрерывной функцией нулевого порядка относительно  $n_1, \dots, n_c$ . Согласно теореме Эйлера

$$\sum_i n_i (\partial x_\gamma / \partial n_i)_{pT} = 0 . \quad (2.33)$$

Объединяя (2.31) и (2.32), находим:

$$X = \sum_\gamma n_\gamma x_\gamma . \quad (2.34)$$

В частном случае для  $C_{p\xi}$  при учете выражения (2.29) можем записать:

$$C_{p\xi} = \sum_\gamma n_\gamma c_{p\gamma} . \quad (2.35)$$

В соответствии с (2.32) в общем виде имеем:

$$(\partial X / \partial \xi)_{pT} = \sum_\gamma v_\gamma x_\gamma . \quad (2.36)$$

На основании (2.36) можем записать:

$$(\partial C_{p\xi} / \partial \xi)_{pT} = \sum_\gamma v_\gamma c_{p\gamma} . \quad (2.37)$$

## 6. ОБОБЩЕНИЕ ФОРМУЛ КЕЛЬВИНА

Представляя  $dS$  как полный дифференциал, получаем на основании формулы (2.21) и соотношений Клаузиуса (2.26) обобщенные формулы Кельвина:

$$\left. \begin{aligned} l_{T\xi} - T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V\xi} + T \left( \frac{\partial C'_{V\xi}}{\partial V} \right)_{T\xi} - T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{l'_{T\xi}}{T} \right)_{V\xi} &= 0 ; \\ \left( \frac{\partial l'_{T\xi}}{\partial \xi} \right)_{VT} + \left( \frac{\partial r'_{VT}}{\partial V} \right)_{T\xi} + \left( \frac{\partial p}{\partial \xi} \right)_{VT} &= 0 ; \\ r_{VT} - T \left( \frac{\partial C'_{V\xi}}{\partial \xi} \right)_{VT} - T^2 \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{r'_{VT}}{T} \right) \right]_{V\xi} &= 0 . \end{aligned} \right\} \quad (2.38)$$

Аналогично для переменных  $p, T, \xi$  после объединения (2.25) с соотношениями Клаузиуса (2.27) получаем:

$$\left. \begin{aligned} h_{T\xi} + T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p\xi} + T \left( \frac{\partial C'_{p\xi}}{\partial p} \right)_{T\xi} - T^2 \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{h'_{T\xi}}{T} \right) \right]_{p\xi} &= 0 ; \\ \left( \frac{\partial h'_{T\xi}}{\partial \xi} \right)_{pT} + \left( \frac{\partial r'_{pT}}{\partial p} \right)_{T\xi} - \left( \frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{pT} &= 0 ; \\ r_{pT} - T \left( \frac{\partial C'_{p\xi}}{\partial \xi} \right)_{pT} - T^2 \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{r'_{pT}}{T} \right) \right]_{p\xi} &= 0 . \end{aligned} \right\} \quad (2.39)$$

## 7. РАЗЛИЧНЫЕ СООТНОШЕНИЯ

I. Из формул (2.19), (2.23) и соотношения  
 $(\partial U / \partial T)_{V\xi} = (\partial U / \partial T)_{p\xi} + (\partial U / \partial p)_{T\xi} (\partial p / \partial T)_{V\xi}$  (2.40)

получаем выражение

$$C_{p\xi} - C_{V\xi} = -h_{T\xi} (\partial p / \partial T)_{V\xi}, \quad (2.41)$$

которое можно рассматривать как обобщение теоремы Майера об идеальных газах.

Вместо (2.40) можно записать:

$$(\partial U / \partial T)_{p\xi} = (\partial U / \partial T)_{V\xi} + (\partial U / \partial V)_{T\xi} (\partial V / \partial T)_{p\xi}. \quad (2.42)$$

Из (2.19), (2.23) и (2.42) следует, что

$$C_{p\xi} - C_{V\xi} = l_{T\xi} (\partial V / \partial T)_{p\xi}. \quad (2.43)$$

Сравнивая (2.41) и (2.43), замечаем, что

$$l_{T\xi} (\partial V / \partial T)_{p\xi} = -h_{T\xi} (\partial p / \partial T)_{V\xi}. \quad (2.44)$$

II. Из (2.19), (2.23) и соотношения

$$(\partial U / \partial \xi)_{VT} = (\partial U / \partial \xi)_{pT} + (\partial U / \partial p)_{T\xi} (\partial p / \partial \xi)_{VT} \quad (2.45)$$

можно получить:

$$r_{pT} - r_{VT} = h_{T\xi} (\partial p / \partial \xi)_{VT}. \quad (2.46)$$

Аналогично из соотношения

$$(\partial U / \partial \xi)_{pT} = (\partial U / \partial \xi)_{VT} + (\partial U / \partial V)_{T\xi} (\partial V / \partial \xi)_{pT}, \quad (2.47)$$

а также из (2.19) и (2.24) можно вывести:

$$r_{pT} - r_{VT} = -l_{T\xi} (\partial V / \partial \xi)_{pT}. \quad (2.48)$$

Сравнивая (2.46) и (2.48), замечаем, что

$$l_{T\xi} (\partial V / \partial \xi)_{pT} = -h_{T\xi} (\partial p / \partial \xi)_{VT}. \quad (2.49)$$

## 8. СЛУЧАЙ НЕСКОЛЬКИХ РЕАКЦИЙ

Предыдущие формулы легко обобщить на случай  $r$  независимых реакций. На основании изложенного можно записать:

$$dQ = l_{T\xi} dV + C_{V\xi} dT - \sum_p r_{VT,p} d\xi_p; \quad (2.50)$$

$$dQ' = l'_{T\xi} dV + C'_{V\xi} dT - \sum_p r'_{VT,p} d\xi_p, \quad (2.51)$$

где индекс  $\xi$  указывает на то, что все величины сохраняют постоянные значения.

## Глава 3

# СЛЕДСТВИЯ ДВУХ ОСНОВНЫХ ЗАКОНОВ ТЕРМОДИНАМИКИ

### 1. ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ $U$

Формулы (2.1) и (2.17) приводят к соотношению  
 $dU = TdS - pdV - dQ'$ . (3.1)

Так как  $dQ'$  не может быть меньше нуля, для реакции при постоянных  $S$  и  $V$  имеем:

$$dQ' = -dU \geqslant 0. \quad (3.2)$$

### 2. ЭНТАЛЬПИЯ $H$

Энталпия определяется тождеством

$$H \equiv U + pV. \quad (3.3)$$

Из определения (3.3) и из (3.1) следует, что

$$dH = TdS + Vdp - dQ'. \quad (3.4)$$

В случае реакции при постоянных  $S$  и  $p$  имеем:

$$dQ' = -dH \geqslant 0. \quad (3.5)$$

### 3. СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ $F$

Свободная энергия Гельмгольца определяется тождеством

$$F \equiv U - TS. \quad (3.6)$$

Объединяя это определение с (3.1), находим, что

$$dF = -SdT - pdV - dQ'. \quad (3.7)$$

В случае реакции при постоянных  $T$  и  $V$  (т. е. изотермическая и изохорическая реакции) имеем:

$$dQ' = -dF \geqslant 0. \quad (3.8)$$

### 4. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ $G$ <sup>1</sup>

Термодинамический потенциал  $G$  определяется тождеством

$$G \equiv U - TS + pV. \quad (3.9)$$

<sup>1</sup> В отечественной литературе по термодинамике функцию  $G$  принято в настоящее время называть свободной энергией Гиббса. Встречаются также термины изобарно-изотермический, или изобарно-изотермический потенциал. Прим. ред.

Из этого определения и из (3.1) следует, что

$$dG = -SdT + Vdp - dQ'. \quad (3.10)$$

В случае реакции при постоянных  $T$  и  $p$  (т. е. для изотермической и изобарической реакций) имеем:

$$dQ' = -dG \geq 0. \quad (3.11)$$

### 5. ЧАСТНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ЧЕТЫРЕХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ

I. Внутренняя энергия: При переменных  $S, V, \xi$  имеем:

$$dQ = a_{V\xi}dS + b_{S\xi}dV - r_{SV}d\xi; \quad (3.12)$$

$$dQ' = a'_{V\xi}dS + b'_{S\xi}dV - r'_{SV}d\xi. \quad (3.13)$$

Принимая во внимание, что  $TdS = dQ + dQ'$ , находим:

$$\left. \begin{array}{l} a_{V\xi} = T - a'_{V\xi}; \\ b_{S\xi} = -b'_{S\xi}; \\ r_{SV} = -r'_{SV}. \end{array} \right\} \quad (3.14)$$

Из (3.1) и (3.13) можно получить уравнения:

$$\left. \begin{array}{l} (\partial U / \partial S)_{V\xi} = T - a'_{V\xi}; \\ (\partial U / \partial V)_{S\xi} = -p - b'_{S\xi}; \\ (\partial U / \partial \xi)_{SV} = r'_{SV}. \end{array} \right\} \quad (3.15)$$

Частные производные  $U$  по переменным  $V, T, \xi$  даны выражениями (2.19).

II. Энтальпия. Для переменных  $S, p, \xi$  имеем:

$$dQ = i_{p\xi}dS + j_{S\xi}dp - r_{Sp}d\xi; \quad (3.16)$$

$$dQ' = i'_{p\xi}dS + j'_{S\xi}dp - r'_{Sp}d\xi. \quad (3.17)$$

Так как  $TdS = dQ + dQ'$ , можно получить:

$$\left. \begin{array}{l} i_{p\xi} = T - i'_{p\xi}; \\ j_{S\xi} = -j'_{S\xi}; \\ r_{Sp} = -r'_{Sp}. \end{array} \right\} \quad (3.18)$$

Из выражений (3.4) и (3.17) находим:

$$\left. \begin{array}{l} (\partial H / \partial S)_{p\xi} = T - i'_{p\xi}; \\ (\partial H / \partial p)_{S\xi} = V - j'_{S\xi}; \\ (\partial H / \partial \xi)_{Sp} = r'_{Sp}. \end{array} \right\} \quad (3.19)$$

Отметим, что частные производные  $\dot{H}$  по переменным  $p$ ,  $T$  и  $\xi$  могут быть легко получены из формул (2.25):

$$\left. \begin{array}{l} (\partial H / \partial p)_{T\xi} = V + h_{T\xi}; \\ (\partial H / \partial T)_{p\xi} = C_{p\xi}; \\ (\partial H / \partial \xi)_{pT} = -r_{pT}. \end{array} \right\} \quad (3.19')$$

III. Свободная энергия. Из (3.7) и (2.20) получаем:

$$\left. \begin{array}{l} (\partial F / \partial T)_{V\xi} = -S - C'_{V\xi}; \\ (\partial F / \partial V)_{T\xi} = -p - l'_{T\xi}; \\ (\partial F / \partial \xi)_{VT} = r'_{VT}. \end{array} \right\} \quad (3.20)$$

IV. Термодинамический потенциал. Согласно (3.10) и (2.24):

$$\left. \begin{array}{l} (\partial G / \partial T)_{p\xi} = -S - C'_{p\xi}; \\ (\partial U / \partial p)_{T\xi} = V - h'_{T\xi}; \\ (\partial G / \partial \xi)_{pT} = r'_{pT}. \end{array} \right\} \quad (3.21)$$

До сих пор частные производные  $U$ ,  $H$ ,  $F$  и  $G$  были записаны в предположении, что величины  $a'_{V\xi}$ ,  $b'_{S\xi}$ ,  $i'_{p\xi}$ ,  $j'_{S\xi}$ ,  $l'_{T\xi}$ ,  $C'_{V\xi}$ ,  $h'_{T\xi}$  и  $C'_{p\xi}$  равны нулю.

## Глава 4 СРОДСТВО

### 1. ОСНОВНАЯ ГИПОТЕЗА И ОПРЕДЕЛЕНИЕ СРОДСТВА А

При переменных  $p$ ,  $T$ ,  $\xi$  выражение для некомпенсированной теплоты согласно (2.22) имеет вид:

$$dQ' = h'_{T\xi} dp + C'_{p\xi} dT - r'_{pT} d\xi. \quad (4.1)$$

Тогда

$$dQ'/d\xi = h'_{T\xi} dp/d\xi + C'_{p\xi} (dT/d\xi) - r'_{pT}. \quad (4.2)$$

Введем теперь основную гипотезу: производная  $dQ'/d\xi$  имеет постоянную величину, каким бы образом в ходе реакции не изменялись величины  $p$  и  $T$ , зависящие от  $\xi$ .

Если, например,  $p$  и  $T$  остаются постоянными, то

$$dQ'/d\xi = -r'_{pT}. \quad (4.3)$$

Если величина  $p$  остается постоянной, а  $T$  меняется произвольным образом, то находим, что необходимо при-

нять  $C'_{p\xi} = 0$ . Если же величина  $T$  остается постоянной, а значение  $p$  меняется произвольным образом, то необходимо положить  $h'_{T\xi} = 0$ . Таким образом получаем необходимые условия:

$$\left. \begin{aligned} h'_{T\xi} &= 0; \\ C'_{p\xi} &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (4.4)$$

Покажем, что эти условия являются также и достаточными. Введем новые физические переменные  $x$  и  $y$ :

$$\left. \begin{aligned} x &= x(p, T, \xi); \\ y &= y(p, T, \xi), \end{aligned} \right\} \quad (4.5)$$

причем

$$\partial(x, y)/\partial(p, T) \neq 0. \quad (4.6)$$

Тогда (4.2) можно переписать следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dQ'}{d\xi} &= \left[ h'_{T\xi} \left( \frac{\partial p}{\partial x} \right)_{y\xi} + C'_{p\xi} \left( \frac{\partial T}{\partial x} \right)_{y\xi} \right] \frac{dx}{d\xi} + \\ &+ \left[ h'_{T\xi} \left( \frac{\partial p}{\partial y} \right)_{x\xi} + C'_{p\xi} \left( \frac{\partial T}{\partial y} \right)_{x\xi} \right] \frac{dy}{d\xi} - \\ &- \left[ r'_{pT} - h'_{T\xi} \left( \frac{\partial p}{\partial \xi} \right)_{xy} - C'_{p\xi} \left( \frac{\partial T}{\partial \xi} \right)_{xy} \right] \end{aligned} \right\} \quad (4.7)$$

или в более сжатой форме, как в (4.2):

$$dQ'/d\xi = g'_{y\xi}(dx/d\xi) + q'_{x\xi}(dy/d\xi) - r'_{xy}. \quad (4.7')$$

В соответствии с условиями (4.4), какими бы ни были вновь выбранные физические переменные  $x$  и  $y$  и производные  $dx/d\xi$  и  $dy/d\xi$ , всегда

$$\left. \begin{aligned} g'_{y\xi} &= 0; \\ q'_{x\xi} &= 0, \dots \end{aligned} \right\} \quad (4.7'')$$

а также

$$dQ'/d\xi = -r'_{xy} = -r'_{pT}. \quad (4.8)$$

Формула (4.8) показывает, что условия (4.4) являются достаточными. Таким образом, для любого превращения закрытой системы можно записать:

$$A \equiv dQ'/d\xi. \quad (4.9)$$

Назовем  $A$  сродством закрытой системы в момент времени  $t$ . Сродство<sup>1</sup> является функцией переменных, определяющих состояние системы (например,  $p$ ,  $T$ ;  $n_1, \dots, n_c$ ):

$$A \equiv A(p, T; n_1, \dots, n_c) . \quad (4.10)$$

Существенно отметить, что сродство  $A$  всегда имеет постоянную величину для данного состояния, независимо от природы превращения, происходящего в системе за время от  $t$  до  $(t+dt)$  ( $dt > 0$ ).

Другими словами, сродство не имеет индексов, характеризующих превращение в системе. Имеем [см. (4.8)]:

$$A = -r'_{xy} , \quad (4.11)$$

каковы бы ни были физические переменные  $x$  и  $y$ .

Для того чтобы сродство  $A$  было функцией состояния, независимой от превращений, которые претерпевает система в интервале времени от  $t$  до  $t+dt$ , необходимо и достаточно, чтобы

$$\left. \begin{array}{l} h'_{T\xi} = 0 \\ C'_{p\xi} = 0 \end{array} \right\} \quad (4.12)$$

В соответствии с первыми двумя соотношениями (3.21) эти необходимые и достаточные условия можно переписать в форме:

$$(\partial G / \partial T)_{p\xi} = -S ; \quad (4.13)$$

$$(\partial G / \partial p)_{T\xi} = V . \quad (4.14)$$

Принимая во внимание, что для закрытой системы  $G \equiv G(p, T; n_1, \dots, n_c) = G(p, T; n_1^0 + v_1\xi, \dots, n_c^0 + v_c\xi) = G(p, T; \xi)$

(где  $n_1^0, \dots, n_c^0$  — произвольные начальные постоянные), получаем:

<sup>1</sup> Это определение сродства Де Донде дал в работах: *De Donder Th. L'Affinite. Applications aux gaz parfaits. Academie Royale de Belgique. Bulletins de la Classe des Sciences. 1922, Ser. 5, v. 7, p. 197—205 (2-nd May); De Donder Th. L'Affinite. Comptes Rendus de l'Academie des Sciences de Paris, 1925, v. 180, p. 1334—1336 (May 4-th); De Donder Th. Calcul de l'Affinite Specifique. Comptes Rendus de l'Academie des Sciences de Paris, 1925, v. 180, p. 1922—1924 (June 22-nd); De Donder Th. L'Affinite. Academie Royale de Belgique, Classe des Sciences, Memoire IN-8°, 1927, v. 9, June; De Donder Th. L'Affinite. Paris: Gauthier-Villars,*

$$(\partial G / \partial T)_{p\xi} = [\partial G(p, T; n_1, \dots, n_c) / \partial T]_{p, n_1, \dots, n_c}; \quad (4.16)$$

$$(\partial G / \partial p)_{T\xi} = [\partial G(p, T; n_1, \dots, n_c) / \partial p]_{T, n_1, \dots, n_c}. \quad (4.17)$$

Таким образом, необходимые и достаточные условия (4.12) также могут быть записаны следующим образом:

$$[\partial G(p, T; n_1, \dots, n_c) / \partial T]_{p, n_1, \dots, n_c} = -S(p, T; n_1, \dots, n_c); \quad (4.18)$$

$$[\partial G(p, T; n_1, \dots, n_c) / \partial p]_{T, n_1, \dots, n_c} = V(p, T; n_1, \dots, n_c). \quad (4.19)$$

Эти соотношения должны тождественно удовлетворяться и в системе переменных  $p, T; n_1, \dots, n_c$ .

Следовательно, при переменных  $p$  и  $T$  условия (4.18) и (4.19) выражают фундаментальную гипотезу существования сродства  $A$ . В соответствии с (3.21) и (4.11) имеем:

$$A = -(\partial G / \partial \xi)_{pT}, \text{ или } -\sum_{\gamma} v_{\gamma} [\partial G(p, T; n_1, \dots, n_c) / \partial n_{\gamma}]_{pT}. \quad (4.20)$$

## 2. ФУНДАМЕНТАЛЬНОЕ СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ СРОДСТВОМ И СКОРОСТЬЮ РЕАКЦИИ

Существенно показать, что функция  $A$  фактически обладает свойствами, обычно приписываемыми понятию сродства. С учетом (4.9) фундаментальное соотношение

$$dQ' \geq 0. \quad (4.21)$$

Для рассматриваемого физико-химического превращения можно записать:

$$dQ'/dt = A(d\xi/dt) \geq 0, \quad (4.22)$$

где  $dt > 0$ .

а. Если реакция не обратима, то  $dQ' > 0$ . Таким образом:

$$dQ'/dt = A(d\xi/dt) > 0. \quad (4.23)$$

Следовательно, если сродство положительно и если реакция действительно идет, то скорость реакции также положительна и реакция проходит слева направо [см. (1.5)].

Если сродство отрицательно и реакция действительно идет, то скорость реакции также отрицательна и реакция проходит справа налево [см. (1.5)].

И наоборот, если реакция идет слева направо, то сродство положительно. Если реакция идет справа налево, то сродство отрицательно.

б. Если реакция обратима, то  $dQ' = 0$ . Тогда  
 $dQ'/dt = A(d\xi/dt) = 0$ . (4.24)

Таким образом, получаем как естественное следствие выдвинутой гипотезы важный результат: чисто физические превращения (т. е. изохимические или при постоянной  $\xi$ ) являются обратимыми.

Если  $d\xi/dt$  и  $A$  в момент времени  $t$  равны нулю, то считают, что система находится в состоянии истинного равновесия.

Если  $A \neq 0$ , в то время как  $d\xi/dt = 0$ , то система находится в состоянии ложного, или метастабильного, равновесия.

Ниже будет показано, что, когда  $A = 0$ , система находится в равновесии, следовательно,  $d\xi/dt = 0$ .

### 3. ТЕПЛОВАЯ МОЩНОСТЬ СИСТЕМЫ $P^*$

В процессе химического превращения рассматриваемой здесь закрытой системы все переменные,  $x$ ,  $y$ ,  $n_1, \dots, n_c$  (или  $x$ ,  $y$ ,  $\xi$ ), определяющие состояние системы, являются функциями времени  $t$ . Применяя теорему о сложных функциях для превращения при постоянных  $x$  и  $y$ , имеем:

$$(dQ'/dt)_{xy} = (dQ'/d\xi)_{xy}(d\xi/dt)_{xy}. \quad (4.25)$$

Вводя средство  $A$  формулой (4.9) и скорость реакции  $\vec{v}_{xy}$  формулой (1.7)

$$(d\xi/dt)_{xy} \equiv \vec{v}_{xy}, \quad (4.26)$$

имеем:

$$(dQ'/dt)_{xy} = A \vec{v}_{xy}. \quad (4.27)$$

Пусть

$$P_{xy} \equiv (dQ'/dt)_{xy} \quad (4.28)$$

и пусть эта величина  $P_{xy}$  определяет тепловую мощность системы (в момент времени  $t$ ) в ходе превращения при постоянных  $x$  и  $y$ .

Из (4.27) и (4.28) выводим:

$$P_{xy} = A \vec{v}_{xy}. \quad (4.29)$$

\* В данном случае речь по существу идет об интенсивности тепловыделения в ходе реакции данный момент времени. (В оригинале авторы пользуются термином power of the system.) *Прим. ред.*

Согласно (4.22) в любой момент времени  $t$

$$A \vec{v}_{xy} \geq 0 \text{ и } P_{xy} \geq 0. \quad (4.30)$$

#### 4. ОСНОВНЫЕ СООТНОШЕНИЯ

Введем теперь в различные формулы гл. 3 сродство  $A$  и условия (4.12). Заметим, что термические коэффициенты некомпенсированной теплоты, соответствующие физическим переменным  $x, y$ , тождественно равны нулю, как это показано в формуле (4.7). В частности, имеем:

при переменных  $S, V$

$$a'_{v\xi} = b'_{s\xi} = 0, \quad (4.31)$$

при переменных  $S, p$

$$i'_{p\xi} = j'_{s\xi} = 0, \quad (4.32)$$

при переменных  $V, T$

$$l'_{T\xi} = C'_{v\xi} = 0, \quad (4.33)$$

при переменных  $p, T$

$$h'_{T\xi} = C'_{p\xi} = 0. \quad (4.34)$$

Обобщая согласно (4.7') при переменных  $x, y$ , имеем:

$$g'_{y\xi} = q'_{x\xi} = 0, \quad (4.35)$$

поскольку справедливы тождества

$$g'_{y\xi} \equiv h'_{T\xi}(\partial p/\partial x)_{y\xi} + C'_{p\xi}(\partial T/\partial x)_{y\xi} = 0; \quad (4.36)$$

$$q'_{x\xi} \equiv h'_{T\xi}(\partial p/\partial y)_{x\xi} + C'_{p\xi}(\partial T/\partial y)_{x\xi} = 0. \quad (4.37)$$

I. Формулы (3.1), (3.4), (3.7) и (3.10) при учете (4.9) можно представить в виде новых соотношений:

$$dU = TdS - pdV - Ad\xi; \quad (4.38)$$

$$dH = TdS + Vdp - Ad\xi; \quad (4.39)$$

$$dF = -SdT - pdV - Ad\xi; \quad (4.40)$$

$$dG = -SdT + Vdp - Ad\xi. \quad (4.41)$$

II. Из записанных выше полных дифференциалов непосредственно выводятся частные производные термодинамических функций  $U, H, F$  и  $G$ , а именно:

$$\left. \begin{aligned} (\partial U/\partial S)_{V\xi} &= T; \\ (\partial U/\partial V)_{S\xi} &= -p; \\ (\partial U/\partial \xi)_{SV} &= -A; \end{aligned} \right\} \quad (4.42) \quad \left. \begin{aligned} (\partial H/\partial S)_{p\xi} &= T; \\ (\partial H/\partial p)_{S\xi} &= V; \\ (\partial H/\partial \xi)_{Sp} &= -A; \end{aligned} \right\} \quad (4.43)$$

$$\left. \begin{aligned} (\partial F/\partial T)_{V\xi} &= -S; \\ (\partial F/\partial V)_{T\xi} &= -p; \\ (\partial F/\partial \xi)_{VT} &= -A; \end{aligned} \right\} \quad (4.44) \quad \left. \begin{aligned} (\partial G/\partial T)_{p\xi} &= -S; \\ (\partial G/\partial p)_{T\xi} &= V; \\ (\partial G/\partial \xi)_{pT} &= -A. \end{aligned} \right\} \quad (4.45)$$

Первые два соотношения в каждой из этих четырех групп выражают соответственно в переменных  $S, V, \xi; S, p, \xi; V, T, \xi$  и  $p, T, \xi$  фундаментальные условия (4.12). Последние соотношения в каждой из этих четырех систем уравнений могут быть записаны следующим образом [см. (4.20)]:

$$\begin{aligned} -A &= \sum_{\gamma} v_{\gamma} \left( \frac{\partial U}{\partial n_{\gamma}} \right)_{SV} = \sum_{\gamma} v_{\gamma} \left( \frac{\partial H}{\partial n_{\gamma}} \right)_{Sp} = \sum_{\gamma} v_{\gamma} \left( \frac{\partial F}{\partial n_{\gamma}} \right)_{VT} = \\ &= \sum_{\gamma} v_{\gamma} \left( \frac{\partial G}{\partial n_{\gamma}} \right)_{pT}. \end{aligned} \quad (4.46)$$

Дифференциальные соотношения (4.38) — (4.41) закрытых систем теперь можно представить следующим образом:

$$dU = TdS - pdV + \sum_{\gamma} (\partial U / \partial n_{\gamma})_{SV} dn_{\gamma}; \quad (4.47)$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_{\gamma} (\partial H / \partial n_{\gamma})_{Sp} dn_{\gamma}; \quad (4.48)$$

$$dF = -SdT - pdV + \sum_{\gamma} (\partial F / \partial n_{\gamma})_{VT} dn_{\gamma}; \quad (4.49)$$

$$dG = -SdT - Vdp + \sum_{\gamma} (\partial G / \partial n_{\gamma})_{pT} dn_{\gamma}. \quad (4.50)$$

Эти дифференциальные соотношения справедливы для любого состояния, определяемого переменными  $x, y, n_1, \dots, n_c$ , и для любых дифференциалов  $dx, dy$  и  $dn_y = v_y d\xi$  рассматриваемых здесь закрытых систем. В формулах (4.47) — (4.50) переменные  $x, y$  означают соответственно  $(S, V), (S, p), (V, T), (p, T)$ .

III. Частные производные  $S$  в системе переменных  $V, T, \xi$  и  $p, T, \xi$ , данные формулами (2.21) и (2.25), теперь можно представить следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} (\partial S / \partial V)_{T\xi} &= l_{T\xi} / T; \\ (\partial S / \partial T)_{V\xi} &= C_{V\xi} / T; \\ (\partial S / \partial \xi)_{VT} &= A - r_{VT} / T; \end{aligned} \right\} \quad (4.51) \quad \left. \begin{aligned} (\partial S / \partial p)_{T\xi} &= h_{T\xi} / T; \\ (\partial S / \partial T)_{p\xi} &= C_{p\xi} / T; \\ (\partial S / \partial T)_{pT} &= A - r_{pT} / T. \end{aligned} \right\} \quad (4.52)$$

IV. Поскольку дифференциалы (4.38) — (4.41) являются полными, можно получить следующие полезные соотношения:

$$\left. \begin{aligned} (\partial T / \partial V)_{S\xi} &= -(\partial \rho / \partial S)_{V\xi}; \\ (\partial T / \partial \xi)_{SV} &= -(\partial A / \partial S)_{V\xi}; \\ (\partial \rho / \partial \xi)_{SV} &= (\partial A / \partial V)_{S\xi}; \end{aligned} \right\} \quad (4.53)$$

$$\left. \begin{aligned} (\partial T / \partial p)_{S\xi} &= (\partial V / \partial S)_{p\xi}; \\ (\partial T / \partial \xi)_{Sp} &= -(\partial A / \partial S)_{p\xi}; \\ (\partial V / \partial \xi)_{Sp} &= -(\partial A / \partial p)_{S\xi}; \end{aligned} \right\} \quad (4.54)$$

$$\left. \begin{aligned} (\partial S / \partial V)_{T\xi} &= (\partial p / \partial T)_{V\xi}; \\ (\partial S / \partial \xi)_{TV} &= (\partial A / \partial T)_{V\xi}; \\ (\partial p / \partial \xi)_{TV} &= (\partial A / \partial V)_{T\xi}; \end{aligned} \right\} \quad (4.55)$$

$$\left. \begin{aligned} (\partial S / \partial p)_{T\xi} &= -(\partial V / \partial T)_{p\xi}; \\ (\partial S / \partial \xi)_{Tp} &= -(\partial A / \partial T)_{p\xi}; \\ (\partial V / \partial \xi)_{Tp} &= -(\partial A / \partial p)_{T\xi}. \end{aligned} \right\} \quad (4.56)$$

## 5. ОБОБЩЕНИЕ ФОРМУЛ ГИББСА — ГЕЛЬМГОЛЬЦА

Из (3.6) и (4.44) выводим:

$$U = F - T(\partial F / \partial T)_{V\xi}. \quad (4.57)$$

Из (3.3), (3.9) и (4.45) получаем:

$$H = G - T(\partial G / \partial T)_{p\xi}. \quad (4.58)$$

Формулы (4.57) и (4.58), обобщающие классические соотношения Гиббса — Гельмгольца, можно записать также в следующем виде:

$$\left[ \frac{\partial(F/T)}{\partial T} \right]_{V\xi} = -\frac{U}{T^2}; \quad (4.59)$$

$$\left[ \frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right]_{p\xi} = -\frac{H}{T^2}. \quad (4.60)$$

## 6. СТРОГАЯ ФОРМА ПРИНЦИПА БЕРТЛО

I. Переменные  $S, V, \xi$ . Из (3.14), (3.15) и (4.42) следует:

$$-(\partial U / \partial \xi)_{SV} = A = r_{SV}. \quad (4.61)$$

II. Переменные  $S, p, \xi$ . Формулы (3.18), (3.19) и (4.43) приводят к соотношению

$$-(\partial H / \partial \xi)_{Sp} = A = r_{Sp}. \quad (4.62)$$

Более того, какова бы ни была переменная  $x$ , всегда имеем

$$A = r_{sx} = r_s, \quad (4.63)$$

так как

$$A = dQ' / d\xi = T(dS / d\xi) - (dQ / d\xi). \quad (4.64)$$

Следовательно, в общем случае

$$(dQ/d\xi)_{Sx} = -r_{Sx} = -r_s . \quad (4.65)$$

Принцип Бертло, таким образом, верен, когда одной из физических переменных, которая остается постоянной во время реакции, является энтропия. Другими словами, тепло, выделяемое в ходе реакции, проходящей при постоянной энтропии, равно сродству. Следует подчеркнуть, что здесь мы имеем дело с мгновенными величинами.

III. Переменные  $V$ ,  $T$ ,  $\xi$ . Из определения  $F$  (3.6) получаем:

$$(\partial F/\partial\xi)_{VT} = (\partial U/\partial\xi)_{VT} - T(\partial S/\partial\xi)_{VT} . \quad (4.66)$$

Учитывая (4.44) и (2.19), имеем:

$$A = r_{VT} + T(\partial S/\partial\xi)_{VT} . \quad (4.67)$$

IV. Переменные  $p$ ,  $T$ ,  $\xi$ . Из определения  $G$  (3.9) и из (3.3) выводим:

$$(\partial G/\partial\xi)_{pT} = (\partial H/\partial\xi)_{pT} - T(\partial S/\partial\xi)_{pT} . \quad (4.68)$$

Кроме того, имеем [см. (3.19')]:

$$(\partial H/\partial\xi)_{pT} = -r_{pT} . \quad (4.69)$$

Отсюда, учитывая (4.45), (4.68) и (4.69), получаем:

$$A = r_{pT} + T(\partial S/\partial\xi)_{pT} . \quad (4.70)$$

Можно рассматривать (4.67) и (4.70) как строгие выражения принципа Бертло. Теплоты реакции  $r_{VT}$  и  $r_{pT}$  хорошо аппроксимируют сродство только в том случае, когда членами  $T(\partial S/\partial\xi)_{VT}$  и  $T(\partial S/\partial\xi)_{pT}$  можно пренебречь, т. е. при очень низких температурах, и в некоторых частных случаях, когда производные  $(\partial S/\partial\xi)_{VT}$  и  $(\partial S/\partial\xi)_{pT}$  очень малы.

## 7. ОБОБЩЕННЫЕ ФОРМУЛЫ КЕЛЬВИНА

Принимая во внимание (4.33) и (4.11), первые две формулы (2.38) можно представить в следующем виде:

$$\left. \begin{aligned} l_{T\xi} - T(\partial p/\partial T)_{V\xi} &= 0 ; \\ (\partial A/\partial V)_{T\xi} - (\partial p/\partial\xi)_{TV} &= 0 . \end{aligned} \right\} \quad (4.71)$$

Кроме того, появляется третье важное соотношение, которое мы назовем теоремой сродства  $A$  и теплоты реакции  $r_{VT}$ :

$$r_{VT} + T^2 \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{A}{T} \right) \right]_{V\xi} = 0 . \quad (4.72)$$

Аналогично первые две формулы (2.39) можно переписать следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} h_{T\xi} + T(\partial V/\partial T)_{p\xi} &= 0 ; \\ (\partial A/\partial p)_{T\xi} + (\partial V/\partial \xi)_{pT} &= 0 . \end{aligned} \right\} \quad (4.73)$$

Из (2.39) вытекает также третье важное соотношение<sup>1</sup>, которое назовем теоремой сродства  $A$  и теплоты реакции  $r_{pT}$ :

$$r_{pT} + T^2 \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{A}{T} \right) \right]_{p\xi} = 0 . \quad (4.74)$$

Интересно отметить, что вторая формула (4.71) идентична третьей формуле (4.55), а вторая формула (4.73) идентична третьей формуле (4.56).

## 8. РАЗЛИЧНЫЕ СООТНОШЕНИЯ

Благодаря соотношениям (4.71) и (4.73) формулы (2.41) и (2.43) можно свести к одному выражению:

$$C_{p\xi} - C_{V\xi} = T(\partial V/\partial T)_{p\xi} (\partial p/\partial T)_{V\xi} . \quad (4.75)$$

Формулы (2.46) и (2.48) сводятся к выражениям:

$$r_{pT} - r_{V_T} = - T(\partial V/\partial T)_{p\xi} (\partial p/\partial \xi)_{VT} ; \quad (4.76)$$

$$r_{pT} - r_{V_T} = - T(\partial p/\partial T)_{V\xi} (\partial V/\partial \xi)_{pT} . \quad (4.77)$$

Используя (4.55) и (4.56), легко показать, что (4.76) и (4.77) можно также представить в виде выражения:

$$r_{pT} - r_{V_T} = T[(\partial A/\partial T)_{V\xi} - (\partial A/\partial T)_{p\xi}] . \quad (4.78)$$

## 9. СЛУЧАЙ НЕСКОЛЬКИХ РЕАКЦИЙ

Все формулы данной главы могут быть обобщены на тот случай, когда одновременно протекают несколько независимых реакций. Формула (4.9) преобразуется к виду:

$$dQ = \sum_p A_p d\xi_p \geq 0 \quad (p = 1, \dots, r) , \quad (4.79)$$

где [см. (4.42)–(4.45)]

$$\begin{aligned} -A_p &= (\partial U/\partial \xi_p)_{SV} = (\partial H/\partial \xi_p)_{Sp} = (\partial F/\partial \xi_p)_{VT} = \\ &= (\partial G/\partial \xi_p)_{pT} \quad (p = 1, 2, \dots, r) . \end{aligned} \quad (4.80)$$

<sup>1</sup> Формулы (4.72) и (4.74) впервые были получены в работе: *De Donder Th.* Affinite. Comptes rendus de L'Academie des Sciences de Paris. 1925, May 4-th, v. 180, p. 1334—1336. Прим. авт.

Формула (4.41), например, дает:

$$dG = -SdT + Vdp - \sum_{\rho} A_{\rho} d\xi_{\rho}. \quad (4.81)$$

Формулы (4.67) и (4.70) можно теперь соответственно записать следующим образом:

$$A_{\rho} = r_{VT,\rho} + T(\partial S/\partial \xi_{\rho})_{VT} \quad (\rho = 1, 2, \dots, r); \quad (4.82)$$

$$A_{\rho} = r_{pT,\rho} + T(\partial S/\partial \xi_{\rho})_{pT} \quad (\rho = 1, 2, \dots, r). \quad (4.83)$$

## Г л а в а 5

# ХИМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ ГИББСА, ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ И СРОДСТВО

## 1. ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ТЕОРЕМЫ

Теорема I. Каковы бы ни были приращения  $\delta S$  и  $\delta V$  физических переменных  $S$  и  $V$  и каковы бы ни были приращения  $\delta n_1, \dots, \delta n_c$  химических переменных  $n_1, \dots, n_c$ , для любого состояния системы (открытой или закрытой) имеем:

$$\delta U = T\delta S - p\delta V + \sum_{\gamma} (\partial U/\partial n_{\gamma})_{SV} \delta n_{\gamma}. \quad (5.1)$$

Доказательство. Для того чтобы выполнялось соотношение (5.1), необходимо и достаточно выполнение условий:

$$(\partial U/\partial S)_{Vn_1, \dots, n_c} = T; \quad (5.2)$$

$$(\partial U/\partial V)_{Sn_1, \dots, n_c} = -p. \quad (5.3)$$

Но эти два соотношения как раз и являются одной из возможных форм записи нашей фундаментальной гипотезы [см. первые две формулы (4.42)].

Замечание. Другие три возможные формы записи фундаментальной гипотезы позволяют записать уравнения, аналогичные (5.1), следующим образом:

$$\delta H = T\delta S + V\delta p + \sum_{\gamma} (\partial H/\partial n_{\gamma})_{SP} \delta n_{\gamma}; \quad (5.4)$$

$$\delta F = -S\delta T - p\delta V + \sum_{\gamma} (\partial F/\partial n_{\gamma})_{VT} \delta n_{\gamma}; \quad (5.5)$$

$$\delta G = -S\delta T + V\delta p + \sum_{\gamma} (\partial G/\partial n_{\gamma})_{PT} \delta n_{\gamma}. \quad (5.6)$$

**Теорема II.** Для любого физико-химического состояния системы (открытой или закрытой) имеем:

$$(\partial U / \partial n_\gamma)_{SV} = (\partial H / \partial n_\gamma)_{SP} = (\partial F / \partial n_\gamma)_{VT} = (\partial G / \partial n_\gamma)_{PT}, \quad (5.7)$$

где индексы  $n_1, \dots, n_{\gamma-1}, n_{\gamma+1}, \dots, n_c$ , указывающие, что эти переменные остаются постоянными при частном дифференцировании по  $n_\gamma$ , опущены.

**Доказательство.** Из соотношений

$$H = U + pV; \quad (5.8)$$

$$F = U - TS; \quad (5.9)$$

$$G = U - TS + pV \quad (5.10)$$

и из (5.1) выводим:

$$\delta H = T\delta S + V\delta p + \sum_\gamma (\partial U / \partial n_\gamma)_{SV} \delta n_\gamma; \quad (5.11)$$

$$\delta F = -S\delta T - p\delta V + \sum_\gamma (\partial U / \partial n_\gamma)_{SP} \delta n_\gamma; \quad (5.12)$$

$$\delta G = -S\delta T + V\delta p + \sum_\gamma (\partial U / \partial n_\gamma)_{VT} \delta n_\gamma. \quad (5.13)$$

Сравнивая (5.11) — (5.13) с (5.4) — (5.6), получаем соотношения (5.7).

**Следствие.** Если обозначить четыре частные производные, входящие в (5.7), через  $\mu_\gamma, SV, \mu_\gamma, SP, \mu_\gamma, VT$  и  $\mu_\gamma, PT$ , то вторую теорему можно записать в следующем виде:

$$\mu_{\gamma, SV} = \mu_{\gamma, SP} = \mu_{\gamma, VT} = \mu_{\gamma, PT} \equiv \pi_\gamma, \quad (5.14)$$

где  $\pi_\gamma$  соответствует общему обозначению этих четырех величин.

Примем, что  $\pi_\gamma$  — мольный химический потенциал Гиббса составляющей  $\gamma^1$ . Подчеркнем, что равенства (5.14) доказаны только для переменных  $(S, V)$ ,  $(S, p)$ ,  $(V, T)$  и  $(p, T)$ . Теперь (5.1), (5.4), (5.5) и (5.6) можно записать в виде:

$$\delta U = T\delta S - p\delta V + \sum_\gamma \pi_\gamma \delta n_\gamma; \quad (5.15)$$

$$\delta H = T\delta S + V\delta p + \sum_\gamma \pi_\gamma \delta n_\gamma; \quad (5.16)$$

$$\delta F = -S\delta T - p\delta V + \sum_\gamma \pi_\gamma \delta n_\gamma, \quad (5.17)$$

$$\delta G = -S\delta T + V\delta p + \sum_\gamma \pi_\gamma \delta n_\gamma. \quad (5.18)$$

<sup>1</sup> Gibbs J. W. Collected Works, v. I. Thermodynamics. N.-Y.: Longmans Green and C° 1928 (New Edition), Equilibrium of heterogeneous substances. p. 63. Прим. авт.

Можно доказать, что  $U, H, T$ , и  $G$  — термодинамические потенциалы, являющиеся функциями пар переменных ( $S, V$ ), ( $S, p$ ), ( $V, T$ ) и ( $p, T$ ) соответственно. В случае закрытой системы за промежуток времени  $dt$  [см. (1.6')] имеем:

$$\delta n_\gamma \equiv dn_\gamma = v_\gamma d\xi \quad (5.19)$$

и

$$\sum_\gamma \pi_\gamma \delta n_\gamma = d\xi \sum_\gamma v_\gamma \pi_\gamma. \quad (5.20)$$

Принимая во внимание (4.38) и (4.41), имеем окончательно:

$$A = - \sum_\gamma v_\gamma \pi_\gamma. \quad (5.21)$$

С помощью нашей фундаментальной гипотезы показано, что  $A$  — функция состояния, не зависящая от характера превращения, претерпеваемого системой.

Если обозначить через  $(x, y)$ ,  $(x', y')$ ,  $(x'', y'')$ ... любые физические переменные, то имеем инвариантные соотношения:

$$A \equiv A(x, y; n_1, \dots, n_c) = A'(x', y'; n'_1, \dots, n'_c) = \\ = A''(x'', y''; n''_1, \dots, n''_c) = \dots \quad (5.22)$$

В частности:

$$A(x, y; n_1, \dots, n_c) = A'(S, V; n_1, \dots, n_c) = A''(S, p; n_1, \dots, n_c) = \\ = A'''(T, V; n_1, \dots, n_c) = A'''(T, p; n_1, \dots, n_c). \quad (5.23)$$

Для химических потенциалов  $\pi_\gamma$  пока можно записать следующие соотношения:

$$\pi'_\gamma(S, V; n_1, \dots, n_c) = \pi''_\gamma(S, p; n_1, \dots, n_c) = \pi'''_\gamma(T, V; n_1, \dots, n_c) = \\ = \pi'''_\gamma(T, p; n_1, \dots, n_c). \quad (5.24)$$

Вслед за Гиббсом<sup>1</sup> и Ле-Шателье<sup>2</sup> допустим<sup>3</sup>, что потенциалы, как и сродство  $A$ , являются функцией

<sup>1</sup> Gibbs J. W. Collected Works, v. I. Thermodynamics. Equilibrium of heterogeneous substances, p. 63, 87—89. Прим. авт.

<sup>2</sup> Chatelier H. Translator's footnote, p. 15 of Gibbs J. W. Equilibre des Systems chimiques. Translation by H. Le Chatelier. Paris:Carre et Nand, 1899.

<sup>3</sup> Это очень важная гипотеза, которая сводится к тому, чтобы приписать каждому телу определенную химическую силу, точно так же как оно обладает определенным весом. Эту гипотезу следует рассматривать как постулат, аналогичный тем, которые служат основой в классической механике. Прим. авт.

циями состояния, не зависящими от характера превращения, которое претерпевает система. Обозначим эти химические потенциалы символами  $\mu_\gamma$ . Таким образом, имеем инвариантные соотношения:

$$\begin{aligned}\mu_\gamma &\equiv \mu_\gamma(x, y; n_1, \dots, n_c) = \mu'_\gamma(x', y'; n_1, \dots, n_c) = \\ &= \mu''_\gamma(x'', y''; n_1, \dots, n_c) = \dots,\end{aligned}\quad (5.25)$$

каковы бы ни были физические переменные  $(x, y), (x', y')$ ... и т. д. В частности, имеем:

$$\begin{aligned}\mu_\gamma &= \mu'_\gamma(S, V; n_1, \dots, n_c) = \mu''_\gamma(S, p; n_1, \dots, n_c) = \\ &= \mu'''_\gamma(T, V; n_1, \dots, n_c) = \mu''''_\gamma(T, p; n_1, \dots, n_c).\end{aligned}\quad (5.26)$$

Отметим, что (5.22) следует из (5.25), так как в соответствии с (5.21)

$$A \equiv A(x, y; n_1, \dots, n_c) = - \sum_\gamma v_\gamma \mu_\gamma(x, y; n_1, \dots, n_c). \quad (5.27)$$

Кроме того, отметим, что в соответствии с (5.27) инвариантность ( $c-1$ ) химических потенциалов  $\mu_1, \dots, \mu_{c-1}$ , например, обозначает, что  $\mu_c$  также инвариантен.

Формулы (5.15)–(5.18) теперь записутся следующим образом:

$$\delta U = T \delta S - p \delta V + \sum_\gamma \mu_\gamma \delta n_\gamma; \quad (5.28)$$

$$\delta H = T \delta S + V \delta p + \sum_\gamma \mu_\gamma \delta n_\gamma; \quad (5.29)$$

$$\delta F = -S \delta T - p \delta V + \sum_\gamma \mu_\gamma \delta n_\gamma; \quad (5.30)$$

$$\delta G = -S \delta T + V \delta p + \sum_\gamma \mu_\gamma \delta n_\gamma, \quad (5.31)$$

где

$$(\partial U / \partial n_\gamma)_{SV} = (\partial H / \partial n_\gamma)_{SP} = (\partial F / \partial n_\gamma)_{VT} = (\partial G / \partial n_\gamma)_{PT} = \mu_\gamma. \quad (5.32)$$

По мнению Гиббса, можно было бы использовать и другие наборы величин (термодинамический потенциал, физические переменные, числа молей), однако можно ограничиться этими наборами переменных, соответствующими  $U, H, F$  и  $G$ , так как они позволяют дать удобные выражения для химических потенциалов  $\mu_\gamma$  в виде (5.32)<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Gibbs J. W. Collected Works, v. I. Thermodynamics. N.-Y.: Longmans Green and C° 1928 (New Edition). Equilibrium of heterogeneous substances, p. 89. Другие наборы переменных, обладающих такими же

Рассмотрим, можно ли найти термодинамический потенциал, который соответствовал бы произвольному набору физических переменных  $x, y$  и химических потенциалов  $\mu_\gamma(x, y; n_1, \dots, n_c)$ , определяемых выражением (5.27). Этот термодинамический потенциал  $Z$  должен быть таким, чтобы выполнялось соотношение

$$\delta Z = X \delta x + V \delta y + \sum_{\gamma} \mu_{\gamma} \delta n_{\gamma}, \quad (5.33)$$

где  $X$  и  $V$  — также функции переменных  $x, y, n_1, \dots, n_c$ . Частные производные  $\mu_1, \dots, \mu_c, X$  и  $V$  должны удовлетворять хорошо известным условиям, чтобы приращение  $\delta Z$  было полным дифференциалом.

Кроме того, необходимо, чтобы выполнялось условие:

$$[\partial \mu_j(x, y; n_1, \dots, n_c) / \partial n_i]_{xy} = \\ = [\partial \mu_i(x, y; n_1, \dots, n_c) / \partial n_j]_{xy} \quad (i, j = 1, 2, \dots, c), \quad (5.34)$$

Можно, однако, показать, что эти соотношения не всегда справедливы<sup>1</sup>.

Формулу (5.34) можно представить в следующем виде:

$$(\partial \mu_j / \partial n_i)_{pT} + (\partial \mu_i / \partial p)_{Tn} (\partial p / \partial n_i)_{xy} + (\partial \mu_j / \partial T)_{pn} (\partial T / \partial n_i)_{xy} = \\ = (\partial \mu_i / \partial n_j)_{pT} + (\partial \mu_i / \partial p)_{Tn} (\partial p / \partial n_j)_{xy} + \\ + (\partial \mu_i / \partial T)_{pn} (\partial T / \partial n_j)_{xy}. \quad (5.35)$$

Производные  $(\partial \mu_j / \partial n_i)_{pT}$  и  $(\partial \mu_i / \partial n_j)_{pT}$  равны, так как приращение  $\delta G$ , определяемое выражением (5.31), является полным дифференциалом. Уравнение (5.31) позволяет нам записать

$$(\partial V / \partial n_j)_{pT} (\partial p / \partial n_i)_{xy} - (\partial S / \partial n_j)_{pT} (\partial T / \partial n_i)_{xy} = \\ = (\partial V / \partial n_i)_{pT} (\partial p / \partial n_j)_{xy} - (\partial S / \partial n_i)_{pT} (\partial T / \partial n_j)_{xy} \quad (5.36)$$

или, вводя парциальные мольные энтропии и объемы:

$$v_j (\partial p / \partial n_i)_{xy} - s_j (\partial T / \partial n_i)_{xy} = v_i (\partial p / \partial n_j)_{xy} - \\ - s_i (\partial T / \partial n_j)_{xy} \quad (i, j = 1, \dots, c). \quad (5.37)$$

свойствами, конечно, можно было бы добавить. Наборы параметров (100), (101), (102), а именно  $(T, V), (S, p), (T, p)$  упоминаются благодаря важным свойствам термодинамических потенциалов  $\psi, \chi, \xi$  (т. е.  $F, G, H$ ), а также в связи с тем, что уравнения (88), (90), (92), равно как и (86) [т. е. наши соотношения (5.30), (5.29), (5.31), (5.28)], обеспечивают удобное представление химических потенциалов [а именно, см. (5.32)].

<sup>1</sup> Van Rysselberghe P. Sur les potentielles thermodynamiques et L'Affinité. Comptes Rendus de L'Academie des Sciences de Paris, 1935. December 2-nd. Прим. авт.

Величины  $v_i$ ,  $s_i$  ( $i=1, \dots, c$ ) определены в явном виде как функции  $p$ ,  $T$ ,  $n_1, \dots, n_c$ , в то время как  $p$  и  $T$  зависят от  $x$  и  $y$  произвольным образом. Следовательно, условие (5.37) не всегда выполняется, т. е. термодинамический потенциал  $Z$  не всегда соответствует данным физическим переменным  $x$ ,  $y$ . Нетрудно убедиться, что условие (5.37) удовлетворяется, когда  $(x, y) = (S, V)$ ,  $(S, p)$ ,  $(T, V)$  или  $(T, p)$ , и не удовлетворяется, когда  $(x, y)$  — это, например, переменные  $(T, S)$  или  $(p, V)$ , которые часто используются в технических приложениях: следовательно, данные наборы переменных не имеют термодинамического потенциала<sup>1</sup>. Для того чтобы показать это, следует обратиться к случаю идеальных газов и использовать для этого формулы гл. 11 (см. замечание в конце гл. 11).

Таким образом, ошибочно записать в общем виде:

$$\mu_\gamma = (\partial Z / \partial n_\gamma)_{xy} \text{ и } A = -(\partial Z / \partial \xi)_{xy}, \quad (5.38)$$

так как термодинамический потенциал  $Z$ , определяемый выражением (5.33), не всегда имеется для системы произвольных физических переменных  $x$ ,  $y$ .

Напомним, что наше сродство  $A$ , каковы бы ни были  $x$  и  $y$ , всегда определено соотношением

$$A = dQ' / \partial \xi. \quad (5.39)$$

## 2. СВОЙСТВА ХИМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ $\mu_\gamma$

В соответствии с гипотезой об экстенсивных величинах [см. (2.31), (2.32) и т. д.] можно записать:

$$G = \sum_\gamma n_\gamma \mu_\gamma. \quad (5.40)$$

Из (5.40), (3.3), (3.6) и (3.9) получаем:

$$U = \sum_\gamma n_\gamma \mu_\gamma + TS - pV; \quad (5.41)$$

$$H = \sum_\gamma n_\gamma \mu_\gamma + TS; \quad (5.42)$$

$$F = \sum_\gamma n_\gamma \mu_\gamma - pV. \quad (5.43)$$

<sup>1</sup> Вполне очевидно, что в данном случае речь идет о характеристических функциях. Для набора переменных  $(T, S)$  и  $(p, V)$  характеристические функции не существуют. *Прим. ред.*

Пусть  $\delta G$  в (5.31) — полный дифференциал. Имеем:

$$(\partial \mu_\gamma / \partial T)_{pn} = -(\partial S / \partial n_\gamma)_{pT}; \quad (5.44)$$

$$(\partial \mu_\gamma / \partial p)_{Tn} = (\partial V / \partial n_\gamma)_{pT}. \quad (5.45)$$

Как и в формуле (2.32), пусть

$$s_\gamma \equiv (\partial S / \partial n_\gamma)_{pT}; \quad (5.46)$$

$$v_\gamma \equiv (\partial V / \partial n_\gamma)_{pT}, \quad (5.47)$$

где  $s_\gamma$  и  $v_\gamma$  — соответственно парциальная мольная энтропия и парциальный мольный объем составляющей  $\gamma$ . Таким образом, имеем:

$$(\partial \mu_\gamma / \partial T)_{pn} = -s_\gamma; \quad (5.48)$$

$$(\partial \mu_\gamma / \partial p)_{Tn} = v_\gamma. \quad (5.49)$$

С учетом (2.33) дифференцирование формулы (5.42) по  $n_\gamma$  при постоянных  $p$  и  $T$  дает:

$$(\partial H / \partial n_\gamma)_{pT} \equiv h_\gamma = \mu_\gamma + Ts_\gamma, \quad (5.50)$$

где  $h_\gamma$  — парциальная мольная энтальпия составляющей  $\gamma$ .

Имеем:

$$\left[ \frac{\partial(\mu_\gamma / T)}{\partial T} \right]_{pn} = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial \mu_\gamma}{\partial T} \right)_{pn} - \frac{\mu_\gamma}{T^2}. \quad (5.51)$$

Тогда формулы (5.48), (5.50) и (5.51) дают:

$$\left[ \frac{\partial(\mu_\gamma / T)}{\partial T} \right]_{pn} = -\frac{h_\gamma}{T^2}. \quad (5.52)$$

### 3. ФОРМУЛЫ ГИББСА—ДЮГЕМА

Химические потенциалы  $\mu_\gamma$  являются однородными функциями нулевого порядка относительно  $n_1, \dots, n_c$  [см. (2.33)]; в соответствии с теоремой Эйлера имеем:

$$\sum_i n_\gamma (\partial \mu_i / \partial n_\gamma)_{pT} = 0 \quad (i = 1, \dots, c). \quad (5.53)$$

Всего будем иметь с таких уравнений. В соответствии с равенством

$$[\partial^2 G / (\partial n_\gamma \partial n_i)]_{pT} = [\partial^2 G / (\partial n_i \partial n_\gamma)]_{pT}, \quad (5.54)$$

$$\text{или } (\partial \mu_i / \partial n_\gamma)_{pT} = (\partial \mu_\gamma / \partial n_i)_{pT}, \quad (5.55)$$

формулу (5.53) можно записать следующим образом:

$$\sum_\gamma n_\gamma (\partial \mu_\gamma / \partial n_i)_{pT} = 0 \quad (i = 1, \dots, c). \quad (5.56)$$

Формулы (5.53) и (5.56) называются уравнениями Гиббса — Дюгема. Так же назовем аналогичную формулу, которую получим следующим образом. Продифференцируем (5.40), тогда

$$\delta G = \sum_{\gamma} n_{\gamma} \delta \mu_{\gamma} + \sum_{\gamma} \mu_{\gamma} \delta n_{\gamma}. \quad (5.57)$$

Приравнивая (5.57) и (5.31), получаем:

$$S \delta T - V \delta p + \sum_{\gamma} n_{\gamma} \delta \mu_{\gamma} = 0. \quad (5.58)$$

Формула (5.58) замечательна тем, что в ней вырываются интенсивные переменные  $T, p, \mu_{\gamma}$ , причем коэффициентами при них являются экстенсивные переменные  $S, V, n_{\gamma}$ . Уравнение (5.58) получено Гиббсом. В случае изотермно-изобарического превращения формула (5.53) переходит в обычное уравнение Гиббса — Дюгема:

$$\sum_{\gamma} n_{\gamma} \delta \mu_{\gamma} = 0. \quad (5.59)$$

#### 4. ХИМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ И СРОДСТВО

В случае закрытой системы имеем:

$$(\partial G / \partial \xi)_{pT} = \sum_{\gamma} v_{\gamma} (\partial G / \partial n_{\gamma})_{pT}. \quad (5.60)$$

Отсюда в соответствии с (4.42) и (5.32)

$$A = - \sum_{\gamma} v_{\gamma} \mu_{\gamma}. \quad (5.61)$$

Эта формула соответствует (5.27).

Сродство является однородной функцией нулевого порядка относительно  $n_1, \dots, n_c$ . В соответствии с теоремой Эйлера имеем:

$$\sum_{\gamma} n_{\gamma} (\partial A / \partial n_{\gamma})_{pT} = 0. \quad (5.62)$$

Парциальное мольное сродство  $A_{\gamma}$  составляющей  $\gamma$  определяется равенством

$$A_{\gamma} = - (\partial G / \partial n_{\gamma})_{pT}. \quad (5.63)$$

Таким образом, имеем:

$$\mu_{\gamma} = - A_{\gamma} \quad (5.64)$$

и

$$A = \sum_{\gamma} v_{\gamma} A_{\gamma} = - \sum_{\gamma} v_{\gamma} \mu_{\gamma}. \quad (5.65)$$

Формулы (5.61), (5.48), (5.49) и (5.52) дают:

$$(\partial A / \partial T)_{pn} = - \sum_{\gamma} v_{\gamma} (\partial \mu_{\gamma} / \partial T)_{pn} = \sum_{\gamma} v_{\gamma} s_{\gamma}; \quad (5.66)$$

$$(\partial A / \partial p)_{Tn} = - \sum_{\gamma} v_{\gamma} (\partial \mu_{\gamma} / \partial p)_{Tn} = - \sum_{\gamma} v_{\gamma} v_{\gamma}; \quad (5.67)$$

$$\begin{aligned} [\partial(A/T)/\partial T]_{pn} &= - \sum_{\gamma} v_{\gamma} [\partial(\mu_{\gamma}/T)/\partial T]_{pn} = \\ &= (1/T^2) \sum_{\gamma} v_{\gamma} h_{\gamma}. \end{aligned} \quad (5.68)$$

Формулу (5.66) можно было бы получить из (4.48) и (2.36):

$$(\partial A / \partial T)_{pn} = (\partial S / \partial \xi)_{pT} = \sum_{\gamma} v_{\gamma} s_{\gamma}. \quad (5.69)$$

Формулу (5.67) можно было бы вывести аналогично. Пусть

$$(\partial A / \partial p)_{Tn} = - (\partial V / \partial \xi)_{pT} = - \sum_{\gamma} v_{\gamma} v_{\gamma} = - \Delta_{pT}, \quad (5.70)$$

где  $\Delta_{pT}$  — удельное расширение системы при постоянных  $p$  и  $T$ . Формулы (4.74) и (5.68) дают:

$$T^2 [\partial(A/T)/\partial T]_{pn} = \sum_{\gamma} v_{\gamma} h_{\gamma} = - r_{pT}. \quad (5.71)$$

Если несколько реакций проходят одновременно, то можно записать:

$$A_p = - (\partial G / \partial \xi_p)_{pT} = - \sum_{\gamma} (\partial G / \partial n_{\gamma})_{pT} \partial n_{\gamma} / \partial \xi_p. \quad (5.72)$$

Имеем [см. (1.12)]:

$$dn_{\gamma} \equiv \sum_{\rho} dn_{\gamma\rho} = \sum_{\rho} v_{\gamma\rho} d\xi_{\rho}. \quad (5.73)$$

Таким образом:

$$A_p = - \sum_{\gamma} v_{\gamma\rho} (\partial G / \partial n_{\gamma})_{pT} \quad (5.74)$$

или с учетом (5.63) и (5.64)

$$A_p = \sum_{\gamma} v_{\gamma\rho} A_{\gamma} = - \sum_{\gamma} v_{\gamma\rho} \mu_{\gamma}. \quad (5.75)$$

## 5. ПОЛНАЯ ВАРИАЦИЯ СРОДСТВА

Рассмотрим сродство  $A$  как функцию  $p, T, n_1, \dots, n_c$ . Полная вариация  $\delta(A/T)$  записывается следующим образом:

$$\begin{aligned} \delta\left(\frac{A}{T}\right) = & \frac{1}{T} \left( \frac{\partial A}{\partial p} \right)_{Tn} \delta p + \left[ \frac{\partial(A/T)}{\partial T} \right]_{pn} \delta T + \\ & + \frac{1}{T} \sum_i \left( \frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{pT} \delta n_i \end{aligned} \quad (5.76)$$

или, учитывая (5.56):

$$\begin{aligned} \delta\left(\frac{A}{T}\right) = & - \sum_i v_i \left\{ \frac{1}{T} \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{Tn} \delta p + \left[ \frac{\partial(\mu_i/T)}{\partial T} \right]_{pn} \delta T + \right. \\ & \left. + \frac{1}{T} \sum_i \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial n_i} \right)_{pT} \delta n_i \right\}. \end{aligned} \quad (5.77)$$

Формулы (5.67), (5.68) и (5.76) дают:

$$\begin{aligned} \delta(A/T) = & - \frac{1}{T} \sum_i v_i \left[ v_i \delta p - (h_i/T) \delta T + \right. \\ & \left. + \sum_i (\partial \mu_i / \partial n_i)_{pT} \delta n_i \right], \end{aligned} \quad (5.78)$$

или, как следствие (5.70) и (5.71):

$$\begin{aligned} \delta(A/T) = & - (\Delta_{pT}/T) \delta p - (r_{pT}/T^2) \delta T - \\ & - (1/T) \sum_i \sum_i v_i (\partial \mu_i / \partial n_i) \delta n_i. \end{aligned} \quad (5.79)$$

Следует отметить, что вариации  $\delta p, \delta T, \delta n_1, \dots, \delta_c$  произвольны<sup>1</sup>.

## Глава 6

### СРЕДНИЕ ВЕЛИЧИНЫ ТЕПЛОТ РЕАКЦИЙ И СРОДСТВА

#### 1. ТЕПЛОТЫ РЕАКЦИЙ. ОБЩИЕ СООТНОШЕНИЯ

При физико-химическом переходе за крытой системы из состояния  $a$  в  $b$  переменные, определяющие состояние

<sup>1</sup> Аналогичные выражения уже были получены в работах: *De Donder Th. L'Affinité* (part 2). Paris: Gauthier-Villars, 1931, p. 7, 9, formulas (38), (38'), (49), (49'), (50) и т. д.; *De Donder Th. Systemes physico-chimiques à masse variable*. Academie Royale de Belgique Bull. Classe des Sciences, 1929, ser. 5, v. 15, p. 615—625. Прим. авт.

этой системы, являются функциями единственной независимой переменной  $\xi$ .

Если переход  $\alpha\beta$  бесконечно мал, то  $\xi$  увеличивается на величину  $d\xi$  и количество тепла, выделенное системой, равно  $-dQ(\xi)$ . Пусть

$$r(\xi) = -dQ(\xi)/d\xi. \quad (6.1)$$

Функция  $r(\xi)$  называется теплотой реакции рассматриваемого здесь частного физико-химического превращения. Теплота, выделенная в течение полного перехода  $\alpha\beta$ , определяется выражением

$$-Q_{\alpha\beta} = \int_{\xi_\alpha}^{\xi_\beta} r(\xi)d\xi. \quad (6.2)$$

Среднюю теплоту реакции перехода  $\alpha\beta$  можно представить в виде

$$\bar{r}_{\alpha\beta} = \int_{\xi_\alpha}^{\xi_\beta} r(\xi)d\xi/(\xi_\beta - \xi_\alpha). \quad (6.3)$$

Объединяя (6.2) и (6.3), находим:

$$-Q_{\alpha\beta} = \bar{r}_{\alpha\beta}(\xi_\beta - \xi_\alpha). \quad (6.4)$$

Допустим, что в процессе перехода  $\alpha\beta$  реакция идет один раз, т. е.

$$\xi_\beta - \xi_\alpha = 1. \quad (6.5)$$

Тогда формула (6.4) преобразуется к виду:

$$-Q_{\alpha\beta} = \bar{r}_{\alpha\beta}. \quad (6.6)$$

Если рассматриваемая реакция идет слева направо, то согласно принятому в термохимии правилу записи имеем:

$$\sum_{\gamma''} \left| v_{\gamma''} \right| M_{\gamma''} \rightarrow \sum_{\gamma'} v_{\gamma'} M_{\gamma'} + \bar{r}_{\alpha\beta}. \quad (6.7)$$

Когда  $\bar{r}_{\alpha\beta} > 0$ , реакция (6.7) экзотермическая. Когда  $\bar{r}_{\alpha\beta} < 0$ , реакция эндотермическая.

## 2. ТЕПЛОТЫ РЕАКЦИЙ. ЧАСТНЫЕ СЛУЧАИ

I. Изотермно-изохорическая реакция. Для такой реакции в соответствии с выражением (2.18) для  $dQ$  имеем:

$$(dQ)_{VT} = -r_{VT}d\xi. \quad (6.8)$$

Кроме того [см. формулы (2.19)]:

$$r_{VT} = -(\partial U / \partial \xi)_{VT}. \quad (6.9)$$

Объединяя (6.8) и (6.9), находим:

$$\langle dQ \rangle_{VT} = (\partial U / \partial \xi)_{VT} d\xi . \quad (6.10)$$

Интегрируя от  $\xi=0$  до  $\xi=1$ , имеем:

$$Q_{VT} = \int_{\xi=0}^{\xi=1} (\partial U / \partial \xi)_{VT} d\xi = (U_1 - U_0)_{VT} . \quad (6.11)$$

Обозначим

$$(U_1 - U_0)_{VT} = (\Delta U)_{VT} . \quad (6.12)$$

С учетом (6.6), (6.11) и (6.12) имеем:

$$\bar{r}_{VT} = -(\Delta U)_{VT} . \quad (6.13)$$

II. Изотермно-изобарическая реакция. Для этого типа реакций из выражения (2.22) для  $dQ$  следует:

$$\langle dQ \rangle_{pT} = -r_{pT} d\xi . \quad (6.14)$$

Кроме того, имеем [см. (3.19')]:

$$r_{pT} = -(\partial H / \partial \xi)_{pT} . \quad (6.15)$$

Объединяя (6.14) и (6.15), получаем:

$$\langle dQ \rangle_{pT} = (\partial H / \partial \xi)_{pT} d\xi . \quad (6.16)$$

Интегрируя от  $\xi=0$  до  $\xi=1$ , имеем:

$$Q_{pT} = \int_{\xi=0}^{\xi=1} (\partial H / \partial \xi)_{pT} d\xi = (H_1 - H_0)_{pT} . \quad (6.17)$$

Обозначим

$$(H_1 - H_0)_{pT} = (\Delta H)_{pT} . \quad (6.18)$$

Из (6.6), (6.17) и (6.18) получаем:

$$\bar{r}_{pT} = -(\Delta H)_{pT} . \quad (6.19)$$

III. Реакция при постоянной энтропии. Для таких реакций закон термодинамики дает:

$$\langle dQ \rangle_S = -dQ' . \quad (6.20)$$

Из (4.9) получаем:

$$\langle dQ \rangle_S = -A d\xi . \quad (6.21)$$

Проблема сводится к вычислению средней величины сродства. Это является предметом рассмотрения в следующем параграфе.

### 3. НЕКОМПЕНСИРОВАННАЯ ТЕПЛОТА И СРОДСТВО. ОБЩИЕ СООТНОШЕНИЯ

Фундаментальное соотношение

$$A = dQ'/d\xi \quad (6.22)$$

дает для физико-химического превращения  $\alpha\beta$  системы следующее выражение:

$$Q'_{\alpha\beta} = \int_{\xi_\alpha}^{\xi_\beta} A(\xi) d\xi > 0. \quad (6.23)$$

Среднее сродство превращения  $\alpha\beta$  дается следующим уравнением:

$$\bar{A}'_{\alpha\beta} = \left[ \int_{\xi_2}^{\xi_3} A(\xi) d\xi \right] / (\xi_3 - \xi_2). \quad (6.24)$$

Объединяя (6.23) и (6.21), находим:

$$Q'_{\alpha\beta} = \bar{A}_{\alpha\beta} (\xi_3 - \xi_2) > 0. \quad (6.25)$$

Предположим, что в процессе превращения  $\alpha\beta$  реакция проходит только один раз, т. е.

$$\xi_\beta - \xi_\alpha = 1. \quad (6.26)$$

Тогда формула (6.25) преобразуется к следующему виду:

$$Q'_{\alpha\beta} = \bar{A}_{\alpha\beta} > 0. \quad (6.27)$$

Так как наблюдаемая реакция идет слева направо, можно записать:

$$\sum_{\gamma''} |v_{\gamma''}| M_{\gamma''} \rightarrow \sum_{\gamma'} v_{\gamma'} M_{\gamma'} + \bar{A}_{\alpha\beta}. \quad (6.28)$$

Поскольку  $\bar{A}_{\alpha\beta} > 0$ , реакция самопроизвольно идет слева направо.

#### 4. НЕКОМПЕНСИРОВАННАЯ ТЕПЛОТА И СРОДСТВО. ЧАСТИНЫЕ СЛУЧАИ

I. Изотермно-изохорическая реакция. Для такой реакции можно записать:

$$(dQ'_{VT}) = Ad\xi > 0. \quad (6.29)$$

Третья формула (4.44) дает:

$$A = -(\partial F / \partial \xi)_{VT}. \quad (6.30)$$

Объединяя (6.29) и (6.30), находим:

$$(dQ')_{VT} = -(\partial F / \partial \xi)_{VT} d\xi > 0. \quad (6.31)$$

Интегрируя от  $\xi=0$  до  $\xi=1$ , для реакции, идущей слева направо, имеем:

$$Q'_{VT} = - \int_{\xi=0}^{\xi=1} (\partial F / \partial \xi)_{VT} d\xi = (F_0 - F_1)_{VT} > 0. \quad (6.32)$$

Обозначим:

$$(F_1 - F_0)_{VT} = (\Delta F)_{VT}. \quad (6.33)$$

Принимая во внимание (6.27), (6.32) и (6.33), для реакции, идущей слева направо, имеем:

$$\bar{A}_{VT} = -(\Delta F)_{VT} > 0. \quad (6.34)$$

II. Изотермно-изобарическая реакция. Для такой реакции можно записать:

$$(dQ')_{pT} = Ad\xi > 0. \quad (6.35)$$

Третья формула (4.45) дает:

$$A = -(\partial G / \partial \xi)_{pT}. \quad (6.36)$$

Объединяя (6.35) и (6.36), получим:

$$(dQ')_{pT} = -(\partial G / \partial \xi)_{pT} d\xi. \quad (6.37)$$

Интегрируя от  $\xi=0$  до  $\xi=1$  для реакции, идущей слева направо, получим:

$$Q'_{pT} = - \int_{\xi=0}^{\xi=1} (\partial G / \partial \xi)_{pT} d\xi = (G_0 - G_1)_{pT} > 0. \quad (6.38)$$

Обозначим

$$(G_1 - G_0)_{pT} = (\Delta G)_{pT}. \quad (6.39)$$

Из (6.27), (6.38) и (6.39) для реакции, идущей слева направо, можно вывести:

$$\bar{A}_{pT} = -(\Delta G)_{pT} > 0. \quad (6.40)$$

III. Реакция при постоянной энтропии. Для того чтобы найти простое соотношение между средним сродством и термодинамическими функциями в этом случае, необходимо рассмотреть два частных случая, в которых соответственно объем и давление остаются постоянными в течение реакции. Для реакции, идущей слева направо, нетрудно установить, что

$$\bar{A}_{SV} = -(\Delta U)_{SV} > 0. \quad (6.41)$$

$$\bar{A}_{Sp} = -(\Delta H)_{Sp} > 0. \quad (6.42)$$

Кроме того, учитывая (6.20), также имеем:

$$\bar{r}_{SV} = -(\Delta U)_{SV}; \quad (6.43)$$

$$\bar{r}_{Sp} = -(\Delta H)_{Sp}. \quad (6.44)$$

## 5. СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ СРЕДНЕЙ ТЕПЛОТОЙ РЕАКЦИИ И СРЕДНИМ СРОДСТВОМ

Очевидно, что соотношения (4.61), (4.62), (4.67) и (4.70) применимы также и к средним значениям. Следовательно, имеем:

$$\bar{r}_{SV} = \bar{A}_{SV}; \quad (6.45) \quad \bar{r}_{VT} = \bar{A}_{VT} - T(\Delta S)_{VT}; \quad (6.47)$$

$$\bar{r}_{Sp} = \bar{A}_{Sp}; \quad (6.46) \quad \bar{r}_{pT} = \bar{A}_{pT} - T(\Delta S)_{pT}, \quad (6.48)$$

где  $(\Delta S)_{VT}$  и  $(\Delta S)_{pT}$  определяются соответственно из выражений:

$$(\Delta S)_{VT} = \int_{\xi=0}^{\xi=1} (\partial S / \partial \xi)_{VT} d\xi; \quad (6.49)$$

$$(\Delta S)_{pT} = \int_{\xi=0}^{\xi=1} (\partial S / \partial \xi)_{pT} d\xi. \quad (6.50)$$

Объединяя (6.13), (6.34) и (6.47), с одной стороны, и (6.19), (6.40) и (6.48), с другой, будем иметь:

$$(\Delta U)_{VT} = (\Delta F)_{VT} + T(\Delta S)_{VT}; \quad (6.51)$$

$$(\Delta H)_{pT} = (\Delta G)_{pT} + T(\Delta S)_{pT}. \quad (6.52)$$

Соотношение (6.52) наиболее часто используется на практике для вычисления среднего сродства [т. е.  $(\Delta G)_{pT}$ ] из теплоты реакции [т. е.  $(\Delta H)_{pT}$ ] и теплоемкостей, которые необходимы для вычисления  $(\Delta S)_{pT}$ .

В заключение отметим, что средние значения сродства следует записывать с соответствующими индексами ( $\bar{A}_{pT}$ ,  $\bar{A}_{VT}$ ), тогда как мгновенные значения сродства  $A$  можно записывать без индексов.

Очевидно, что рассуждения, приведенные в гл. 6, могут быть перенесены на случай нескольких одновременно протекающих независимых реакций.

## Глава 7

### ПОЛНЫЙ ДИФФЕРЕНЦИАЛ СРОДСТВА

#### 1. ПОЛНЫЙ ДИФФЕРЕНЦИАЛ $A/T$ В ПЕРЕМЕННЫХ $p$ , $T$ , $\xi$ (ЗАКРЫТАЯ СИСТЕМА)

Вычислим полный дифференциал функции  $A/T$ . Имеем

$$d\left(\frac{A}{T}\right) = \left[\frac{\partial(A/T)}{\partial p}\right]_{T\xi} dp + \left[\frac{\partial(A/T)}{\partial T}\right]_{p\xi} dT + \left[\frac{\partial(A/T)}{\partial \xi}\right]_{pT} d\xi. \quad (7.1)$$

Третья формула в выражении (4.56) дает:

$$\left[\frac{\partial(A/T)}{\partial p}\right]_{T\xi} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial A}{\partial p}\right)_{T\xi} = -\frac{1}{T} \left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{pT}. \quad (7.2)$$

Запишем, как и в (5.70):

$$(\partial V / \partial \xi)_{pT} \equiv \Delta_{pT}. \quad (7.3)$$

Формула (4.74) приводит к выражению

$$\left[ \frac{\partial(A/T)}{\partial T} \right]_{p\xi} = - \frac{r_{pT}}{T^2}. \quad (7.4)$$

Окончательно третья формула из выражения (4.45) дает:

$$\left[ \frac{\partial(A/T)}{\partial \xi} \right]_{pT} = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{pT} = - \frac{1}{T} \left( \frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \right)_{pT}. \quad (7.5)$$

Обозначим:

$$(\partial^2 G / \partial \xi^2)_{pT} \equiv G^*_{pT}. \quad (7.6)$$

Объединяя формулы (7.1) — (7.6), получим:

$$d(A/T) = -(\Delta_{pT}/T)dp - (r_{pT}/T^2)dT - (G^*_{pT}/T)d\xi. \quad (7.7)$$

Формула (7.7) — это лишь частный случай общих формул (5.78) и (5.79). Действительно, в случае закрытой системы имеем:

$$\delta n_i = dn_i = v_i d\xi; \quad (7.8)$$

$$A = - \sum_{\gamma} v_{\gamma} \mu_{\gamma}; \quad (7.9)$$

$$G^*_{pT} = -(\partial A / \partial \xi)_{pT} = \sum_{\gamma} \sum_i v_{\gamma} v_i (\partial \mu_{\gamma} / \partial n_i)_{pT}. \quad (7.10)$$

## 2. ВЫЧИСЛЕНИЕ ФУНКЦИИ $G^*_{pT}$

Имеем [см. (4.45), (4.46) и (5.32)]:

$$(\partial G / \partial \xi)_{pT} = \sum_{\gamma} v_{\gamma} (\partial G / \partial n_{\gamma})_{pT} = \sum_{\gamma} v_{\gamma} \mu_{\gamma}. \quad (7.11)$$

Вторая производная  $G$  по  $\xi$  при постоянных  $p$  и  $T$  определяется выражением:

$$G^*_{pT} = (\partial^2 G / \partial \xi^2)_{pT} = \sum_{\gamma} \sum_i v_{\gamma} v_i (\partial \mu_{\gamma} / \partial n_i)_{pT}, \quad (7.12)$$

причем (7.12) совпадает с (7.10). Обозначим

$$(\partial \mu_{\gamma} / \partial n_i) = \mu_{\gamma i}. \quad (7.13)$$

Уравнение Гиббса — Дюгема (5.53) дает:

$$\mu_{\gamma i} = - \frac{1}{n_{\gamma}} \sum_i {}^{(\gamma)} \mu_{\gamma i} n_i, \quad (7.14)$$

где  $\sum_i {}^{(\gamma)}$  — знак суммы, в которой опущен член, соответствующий  $n_{\gamma}$ . Тогда (7.12) приобретает вид:

$$G_{pT}^* = \sum_{\gamma} \nu_{\gamma} \sum_i^{(\gamma)} \mu_{\gamma i} (n_{\gamma} \nu_i - n_i \nu_{\gamma}) / n_{\gamma}, \quad (7.15)$$

или

$$G_{pT}^* = \sum_{\gamma} \sum_i (\nu_{\gamma} / n_{\gamma}) \mu_{\gamma i} (n_{\gamma} \nu_i - n_i \nu_{\gamma}), \quad (7.16)$$

потому что член, соответствующий  $\gamma = i$ , равен нулю. Конечный результат сложения не изменяется, если поменять местами индексы  $\gamma$  и  $i$ . В этом случае<sup>1</sup> имеем:

$$G_{pT}^* = \frac{1}{2} \sum_{\gamma} \sum_i \mu_{\gamma i} \left[ \frac{\nu_{\gamma}}{n_{\gamma}} (n_{\gamma} \nu_i - n_i \nu_{\gamma}) + \frac{\nu_i}{n_i} (n_i \nu_{\gamma} - n_{\gamma} \nu_i) \right], \quad (7.17)$$

или

$$G_{pT}^* = \frac{1}{2} \sum_{\gamma} \sum_i \mu_{\gamma i} \left( \frac{\nu_{\gamma}}{n_{\gamma}} - \frac{\nu_i}{n_i} \right)^2 n_{\gamma} n_i. \quad (7.18)$$

Выражение (7.18) можно теперь подставить в (7.7).

### 3. ДРУГИЕ ФОРМЫ $G_{pT}^*$

В соответствии с (1.6') имеем:

$$\nu_{\gamma} / n_{\gamma} = (1 / n_{\gamma}) (dn_{\gamma} / d\xi) \text{ или } d \lg n_{\gamma} / d\xi. \quad (7.19)$$

Отсюда

$$\frac{\nu_{\gamma}}{n_{\gamma}} - \frac{\nu_i}{n_i} = \frac{d \lg \frac{n_{\gamma}}{n_i}}{d\xi}. \quad (7.20)$$

Обозначим:

$$\tau_{\gamma i} = n_{\gamma} / n_i. \quad (7.21)$$

Учитывая (7.20) и (7.21), имеем:

$$G_{pT}^* = - \frac{1}{2} \sum_{\gamma} \sum_i \mu_{\gamma i} n_{\gamma} n_i (d \lg \tau_{\gamma i} / d\xi)^2; \quad (7.22)$$

$$G_{pT}^* = - \frac{1}{2} \sum_{\gamma} \sum_i \mu_{\gamma i} n_{\gamma} n_i \left( \frac{\nu_{\gamma}}{n_{\gamma}} - \frac{\nu_i}{n_i} \right) \frac{d \lg \tau_{\gamma i}}{d\xi}. \quad (7.23)$$

### 4. СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ ЧАСТНЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ СРОДСТВА ПРИ ПЕРЕМЕННЫХ $p$ , $T$ , $\xi$

Поскольку выражение (7.7) является полным дифференциалом, мы сразу получаем следующие три условия:

$$-\Delta_{pT} + T (\partial \Delta_{pT} / \partial T)_{p\xi} = (\partial r_{pT} / \partial p)_{T\xi} \quad (7.24)$$

---

<sup>1</sup> De Donder Th. Lecons de Thermodynamique et de Chemie physique. Paris : Gauthier-Villars, 1920, уравнение (345). Прим. авт.

[формулу, которую можно было бы получить, объединяя третью формулу Клаузиуса из (2.27) с первой формулой Кельвина из (4.73)];

$$(\partial \Delta_{pT} / \partial \xi)_{pT} = (\partial G_{pT}^* / \partial p)_{T\xi}; \quad (7.25)$$

$$(\partial r_{pT} / \partial \xi)_{pT} = T(\partial G_{pT}^* / \partial T)_{p\xi} - G_{pT}^*. \quad (7.26)$$

### 5. ВЫЧИСЛЕНИЕ СРОДСТВА

Проинтегрируем полный дифференциал (7.7) от начального состояния  $P^0 (T^0, p^0, \xi^0)$  до конечного  $P (T, p, \xi)$ . Проведем интегрирование в три этапа (рис. 1), а именно: 1) от состояния  $P^0 (T^0, p^0, \xi^0)$  до  $P' (T, p^0, \xi^0)$ ; 2) от состояния  $P' (T, p^0, \xi^0)$  до  $P'' (T, p, \xi^0)$ ; 3) от состояния  $P'' (T, p, \xi^0)$  до  $P (T, p, \xi)$ . В результате получаем:

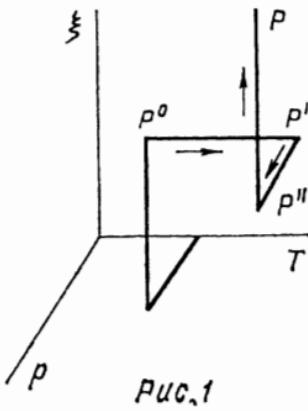


Рис. 1

$$\frac{A}{T} - \frac{A^0}{T^0} = - \int_{T^0}^T \frac{r_{pT}(T, p^0, \xi^0)}{T^2} dT -$$

$$- \frac{1}{T} \int_{p_0}^p \Delta_{pT}(T, p, \xi^0) dp - \frac{1}{T} \int_{\xi^0}^{\xi} G_{pT}^*(p, T, \xi) d\xi, \quad (7.27)$$

$$\text{где } A \equiv A(p, T, \xi), A^0 \equiv A(p^0, T^0, \xi^0). \quad (7.28)$$

### 6. СЛУЧАЙ НЕСКОЛЬКИХ ОДНОВРЕМЕННО ПРОТЕКАЮЩИХ РЕАКЦИЙ

Когда одновременно протекают  $r$  независимых реакций, (7.1) принимает вид:

$$d\left(\frac{A_p}{T}\right) = \left[ \frac{\partial(A_p/T)}{\partial p} \right]_T dp + \left[ \frac{\partial(A_p/T)}{\partial T} \right]_{p\xi} dT + \\ + \sum_{p'} \left[ \frac{\partial(A_p/T)}{\partial \xi_{p'}} \right]_{pT} d\xi_{p'}, \quad (7.29)$$

или с учетом выражений (7.3), (7.4) и (7.5) будем иметь:

$$d\left(\frac{A_p}{T}\right) = - \frac{\Delta_{p,T_p}}{T} dp - \frac{r_{p,T,p}}{T^2} dT - \frac{1}{T} \sum_{p'} \frac{\partial^2 G}{\partial \xi_{p'} \partial \xi_p} d\xi_{p'}. \quad (7.30)$$

Уравнение (5.78) позволяет нам записать:

$$d\left(\frac{A_p}{T}\right) = -\frac{1}{T} \sum_{\gamma} v_{\gamma p} \left[ v_{\gamma} dp - \frac{h_{\gamma}}{T} dT + \sum_l \left( \frac{\partial \mu_{\gamma}}{\partial n_l} \right)_{pT} \sum_{p'} v_{l p'} d\xi_{p'} \right]. \quad (7.31)$$

Рассуждая так же, как и в п. 2 данной главы, находим:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial \xi_p \partial \xi_{p'}} = \frac{1}{2} \sum_{\gamma} \sum_l \mu_{\gamma l} \left( \frac{v_{\gamma p}}{n_{\gamma}} - \frac{v_{l p'}}{n_l} \right)^2 n_{\gamma} n_l. \quad (7.32)$$

## 7. ПОЛНЫЙ ДИФФЕРЕНЦИАЛ $A/T$ В ПЕРЕМЕННЫХ $V, T, \xi$

Нетрудно показать, что при переменных  $V, T$  и  $\xi$  формула (7.7) принимает вид:

$$d(A/T) = (\Delta_{VT}/T) dV - (r_{VT}/T^2) dT - (F_{VT}^*/T) d\xi, \quad (7.33)$$

так как, действительно, можно утверждать [см. (4.55), (4.72) и (4.74)], что

$$\left[ \frac{\partial (A/T)}{\partial V} \right]_{T\xi} = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T\xi} = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial p}{\partial \xi} \right)_{VT} = \frac{\Delta_{VT}}{T}; \quad (7.34)$$

$$\left[ \frac{\partial (A/T)}{\partial T} \right]_{V\xi} = - \frac{r_{VT}}{T^2}, \quad (7.35)$$

$$\left[ \frac{\partial (A/T)}{\partial \xi} \right]_{VT} = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{VT} = - \frac{1}{T} \left( \frac{\partial^2 F}{\partial \xi^2} \right)_{VT} = - \frac{F_{VT}^*}{T}. \quad (7.36)$$

## 8. СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ ЧАСТНЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ СРОДСТВА ПРИ ПЕРЕМЕННЫХ $V, T, \xi$

Из (7.33) следует, что

$$\Delta_{VT} - T \left[ \frac{\partial \Delta_{VT}}{\partial T} \right]_{V\xi} = \left( \frac{\partial r_{VT}}{\partial V} \right)_{T\xi}; \quad (7.37)$$

$$\left( \frac{\partial \Delta_{VT}}{\partial \xi} \right)_{VT} = - \left( \frac{\partial F_{VT}^*}{\partial V} \right)_{T\xi}; \quad (7.38)$$

$$\left( \frac{\partial r_{VT}}{\partial \xi} \right)_{VT} = T \left( \frac{\partial F_{VT}^*}{\partial \xi} \right)_{VT} - F_{VT}^*. \quad (7.39)$$

## 9. ПОЛНЫЙ ДИФФЕРЕНЦИАЛ $A/T$ В ПЕРЕМЕННЫХ $x, y, \xi$

Представляет определенный интерес изучение дифференциала  $A/T$ , когда используются произвольные физические переменные  $x$  и  $y$ , даже если они не имеют отношения

к термодинамическому потенциалу. В общем виде можно записать:

$$d\left(\frac{A}{T}\right) = \left[\frac{\partial(A/T)}{\partial x}\right]_{y\xi} dx + \left[\frac{\partial(A/T)}{\partial y}\right]_{x\xi} dy + \left[\frac{\partial(A/T)}{\partial \xi}\right]_{xy} d\xi. \quad (7.40)$$

Можно выразить  $A/T$  как функцию  $x, y, \xi$ , используя формулы перехода типа

$$p = p(x, y, \xi), \quad T = T(x, y, \xi) \quad (7.41)$$

и инвариантное соотношение (5.23)

$$A'''(p, T, \xi) = A(x, y, \xi). \quad (7.42)$$

Из (7.7) и (7.40) получаем:

$$\left[\frac{\partial(A/T)}{\partial x}\right]_{y\xi} = -\frac{1}{T} \left[ \Delta_{pT} \left( \frac{\partial p}{\partial x} \right)_{y\xi} + \frac{r_{pT}}{T} \left( \frac{\partial T}{\partial x} \right)_{y\xi} \right]; \quad (7.43)$$

$$\left[\frac{\partial(A/T)}{\partial y}\right]_{x\xi} = -\frac{1}{T} \left[ \Delta_{pT} \left( \frac{\partial p}{\partial y} \right)_{x\xi} + \frac{r_{pT}}{T} \left( \frac{\partial T}{\partial y} \right)_{x\xi} \right]; \quad (7.44)$$

$$\left[\frac{\partial(A/T)}{\partial \xi}\right]_{xy} = -\frac{1}{T} \left[ G_{pT}^* + \Delta_{pT} \left( \frac{\partial p}{\partial \xi} \right)_{xy} + \frac{r_{pT}}{T} \left( \frac{\partial T}{\partial \xi} \right)_{xy} \right]. \quad (7.45)$$

## 10. ЧАСТНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ $\xi$ ПО ПЕРЕМЕННЫМ $p, T, \xi$

Из выражения

$$A = A(p, T, \xi) \quad (7.46)$$

получаем:

$$\xi = \xi(p, T, A). \quad (7.47)$$

Формулу (7.7) можно также записать следующим образом:

$$dA = -\Delta_{pT} dp + [(A - r_{pT})/T] dT - G_{pT}^* d\xi. \quad (7.48)$$

В результате дифференциал  $\xi$  можно представить в виде:

$$d\xi = -\frac{\Delta_{pT}}{G_{pT}^*} dp + \frac{A - r_{pT}}{TG_{pT}^*} dT - \frac{1}{G_{pT}^*} dA. \quad (7.49)$$

Аналогично при переменных  $V, T, \xi$  [см. (7.33)] имеем:

$$dA = \Delta_{VT} dV + [(A - r_{VT})/T] dT - F_{VT}^* d\xi; \quad (7.50)$$

$$d\xi = (\Delta_{VT}/F_{VT}^*) dV + [(A - r_{VT})/TF_{VT}^*] dT - (1/F_{VT}^*) dA. \quad (7.51)$$

Отсюда частные производные можно представить следующим образом:

$$\left. \begin{array}{l} (\partial \xi / \partial p)_{TA} = - \Delta_{pT} / G_{pT}^*; \\ (\partial \xi / \partial T)_{pA} = (A - r_{pT})_T G_{pT}^*; \end{array} \right\} \quad (7.52)$$

$$\left. \begin{array}{l} (\partial \xi / \partial A)_{pT} = - 1, G_{pT}^*; \\ (\partial \xi / \partial V)_{TA} = \Delta_{VT} / F_{VT}^*; \\ (\partial \xi / \partial T)_{VA} = A - r_{VT} / T F_{VT}^*; \\ (\partial \xi / \partial A)_{VT} = - 1, F_{VT}^* \end{array} \right\} \quad (7.53)$$

Также имеем:

$$(\partial p / \partial T)_{\xi A} = (A - r_{pT}) / T \Delta_{pT}; \quad (7.54)$$

$$(\partial V / \partial T)_{\xi A} = - (A - r_{VT}) / T \Delta_{VT} \quad (7.55)$$

## Г л а в а 8

### ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ ПОСТОЯННОМ СРОДСТВЕ

#### 1. ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ ПОСТОЯННОМ СРОДСТВЕ (ПЕРЕМЕННЫЕ $p$ , $T$ , $\xi$ )

Рассмотрим в этой главе физические и химические превращения закрытой системы, в ходе которых сродство  $A$  остается постоянным. Для таких превращений имеем:

$$A(p, T, \xi) = A^0, \quad (8.1)$$

где  $A^0$  — фиксированная, заранее заданная величина. Из этого следует, что

$$dA = 0. \quad (8.2)$$

Отсюда в соответствии с (7.48) и (8.2) имеем:

$$T \Delta_{pT} dp + (r_{pT} - A^0) dT + T G_{pT}^* d\xi = 0. \quad (8.3)$$

На основании (8.1) число независимых переменных уменьшается до двух.

## 2. ЧАСТНЫЕ СЛУЧАИ

I. Реакция при постоянных сродстве и температуре. Пусть в (8.3)  $dT=0$ , Тогда за время  $dt$

$$(\partial \xi / \partial p)_{TA^0} = -\Delta_{pT}/G_{pT}^*. \quad (8.4)$$

Для того чтобы такая реакция протекала слева направо (была положительной), значение сродства должно быть отличным от нуля и выходить за пределы, соответствующие метастабильной области. Формулу (8.4) можно также представить в виде:

$$\dot{v}_{TA^0} = (d\xi/dt)_{TA^0} = -(\Delta_{pT}/G_{pT}^*)(dp/dt)_{TA^0}. \quad (8.4')$$

Если допустить, что скорость реакции  $\dot{v}_{TA^0}$  является функцией состояния системы, то формула (8.4') показывает, как необходимо изменять (регулировать) давление с течением времени для того, чтобы рассматриваемая реакция протекала при постоянном сродстве.

II. Реакция при постоянных сродстве и давлении. Положим, что в выражении (8.3)  $dp=0$ . Тогда за время  $dt$  имеем:

$$(\partial \xi / \partial T)_{pA^0} = (A^0 - r_{pT})/TG_{pT}^*. \quad (8.5)$$

Для того чтобы  $d\xi$  было отлично от нуля в интервале времени от  $t$  до  $t+dt$  ( $dt>0$ ), значение  $A^0$  должно отличаться от нуля и выходить за пределы, соответствующие метастабильному равновесию.

Формулу (8.5) можно также записать следующим образом:

$$\dot{v}_{pA^0} = \left( \frac{d\xi}{dt} \right)_{pA^0} = \frac{A^0 - r_{pT}}{TG_{pT}^*} \left( \frac{dT}{dt} \right)_{pA^0}. \quad (8.5')$$

Если предположить, что скорость реакции  $\dot{v}_{pA^0}$  является функцией состояния системы, то формула (8.5') показывает, как нужно менять температуру с течением времени, чтобы реакция протекала при постоянном сродстве.

III. Превращение при постоянных сродстве и составе. Пусть в (8.3)  $d\xi=0$ . Массы всех составляющих системы остаются постоянными. Тогда за время  $dt$  имеем:

$$(dp/dT)_{\xi A^0} = (A^0 - r_{pT})/T\Delta_{pT}. \quad (8.6)$$

Сродство  $A^0$  в данном случае должно равняться нулю или попадать в область значений, отвечающих метастабильному равновесию, так как тогда степень протекания (или координата реакции)  $\xi$  будет постоянной. Здесь наблюдается смещение равновесия<sup>1</sup>.

Запишем:

$$(dp/dT)_{\xi A^0_e} = (A^0_e - r_{pT})/T\Delta_{pT}. \quad (8.7)$$

Индекс  $e$  в обозначении  $A^0_e$  указывает на то, что сродство соответствует равновесному значению. Если  $A^0_e=0$  (истинное равновесие), то выражение (8.7) принимает вид:

$$(dp/dT)_{\xi A^0_e} = -r_{pT}/T\Delta_{pT}. \quad (8.7')$$

<sup>1</sup> См. рассуждения Р. Дефэя: *Defay R. Azeotropisme. Equations nouvelles des etats indifferents*. Приложение к «L'Affinité», part 2. Paris: Gauthier-Villars, 1931, c. 122—123. Прим. авт.

Формула (8.7') является обобщением классического уравнения Клапейрона—Клаузиуса. Если сродство  $A_e^0$  отлично от нуля, то формула (8.7) соответствует сдвигу метастабильного равновесия (чисто физическое превращение).

### 3. СООТНОШЕНИЯ ДЛЯ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРИ ПОСТОЯННОМ СРОДСТВЕ

I. Реакция при постоянных сродстве и температуре. В соответствии с (2.22) для любого изотермического превращения имеем:

$$-\left(\frac{dQ}{d\xi}\right)_{TA^0} = -h_{T\xi} \frac{dp}{d\xi} + r_{pT}. \quad (8.8)$$

Для реакции при постоянных сродстве и температуре, объединяя (8.4) и (8.8), получаем:

$$-\left(\frac{dQ}{d\xi}\right)_{TA^0} = h_{T\xi} \frac{G_{pT}^*}{\Delta_{pT}} + r_{pT}, \quad (8.9)$$

или в соответствии с первой формулой соотношений (4.73) и формулой (7.3) имеем:

$$-\left(\frac{dQ}{d\xi}\right)_{TA^0} = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p\xi} \frac{G_{pT}^*}{(\partial V/d\xi)_{pT}} + r_{pT}. \quad (8.10)$$

Обозначим:

$$r_{TA^0} \equiv - (dQ/d\xi)_{TA^0}, \quad (8.11)$$

следовательно:

$$r_{TA^0} = r_{pT} - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p\xi} \frac{G_{pT}^*}{(\partial V/d\xi)_{pT}}. \quad (8.12)$$

II. Реакция при постоянных сродстве и давлении. В соответствии с (2.22) для любого изобарического превращения имеем:

$$-\left(\frac{dQ}{d\xi}\right)_p = -C_{p\xi} \frac{dT}{d\xi} + r_{pT}. \quad (8.13)$$

Для реакции при постоянных сродстве и давлении, объединяя (8.5) и (8.13), находим:

$$-\left(\frac{dQ}{d\xi}\right)_{pA^0} = C_{p\xi} \frac{T G_{pT}^*}{r_{pT} - A^0} + r_{pT}. \quad (8.14)$$

Обозначим:

$$r_{pA^0} \equiv - (dQ/d\xi)_{pA^0}. \quad (8.15)$$

Отсюда имеем:

$$r_{pA^0} = r_{pT} + C_{p\xi} \frac{T G_{pT}^*}{r_{pT} - A^0}. \quad (8.16)$$

Аналогичным путем можно рассчитать теплоемкость при постоянных  $p$  и  $A$ . Формула (2.22) дает:

$$\left(\frac{dQ}{dT}\right)_p = C_{p\xi} - r_{pT} \frac{d\xi}{dT}. \quad (8.17)$$

Для реакции при постоянных сродстве и давлении, объединяя (8.5) и (8.17), находим:

$$\left(\frac{dQ}{dT}\right)_{pA^0} = C_{p\xi} + r_{pT} \frac{r_{pT} - A^0}{TG_{pT}^*}. \quad (8.18)$$

Обозначим:

$$C_{pA^0} \equiv (dQ/dT)_{pA}. \quad (8.19)$$

Отсюда имеем:

$$C_{pA^0} = C_{p\xi} + r_{pT} \frac{r_{pT} - A^0}{TG_{pT}^*}. \quad (8.20)$$

III. Превращения при постоянных сродстве и составе. В соответствии с (2.22) для любого превращения при постоянном составе имеем:

$$(dQ/dT)_\xi = h_{T\xi} (dp/dT) + C_{p\xi}. \quad (8.21)$$

Объединяя (8.6) и (8.21) для превращения при постоянных сродстве и составе, находим:

$$\left(\frac{dQ}{dT}\right)_{\xi A^0 e} = h_{T\xi} \frac{A^0 e - r_{pT}}{T \Delta_{pT}} + C_{p\xi}, \quad (8.22)$$

или, учитывая первую формулу выражения (4.73) и формулу (7.3), получим:

$$\left(\frac{dQ}{dT}\right)_{\xi A^0 e} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p\xi} \frac{r_{pT} - A^0 e}{(\partial V/\partial \xi)_{pT}} + C_{p\xi}. \quad (8.23)$$

Обозначим:

$$C_{\xi A^0 e} = (dQ/dT)_{\xi A^0 e}. \quad (8.24)$$

Отсюда имеем:

$$C_{\xi A^0 e} = C_{p\xi} + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p\xi} \frac{r_{pT} - A^0 e}{(\partial V/\partial \xi)_{pT}}. \quad (8.25)$$

В случае смещения истинного равновесия  $A_e^0 = 0$  и выражение (8.25) принимает вид:

$$C_{\xi A^0 e} = C_{p\xi} + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p\xi} \frac{r_{pT}}{(\partial V/\partial \xi)_{pT}}, \quad (8.26)$$

или также

$$C_{\xi A^0 e} = C_{p\xi} - (\partial \xi / \partial T)_{pT} r_{pT}. \quad (8.27)$$

В случае равновесия между жидкостью и паром величина  $C_{\xi A^0 e}$  называется теплоемкостью при насыщении.

#### 4. ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ ПОСТОЯННОМ СРОДСТВЕ (ПЕРЕМЕННЫЕ $V$ , $T$ , $\xi$ )

Формула (7.33) легко приводит к следующим результатам, когда  $A = A^0$ ,  $dA = 0$ :

I. Реакция при постоянных сродстве и температуре:

$$(d\xi/dV)_{TA^0} = \Delta_{VT}/F_{VT}^*. \quad (8.28)$$

II. Реакция при постоянных сродстве и объеме:

$$(d\xi/dT)_{VA^0} = (A^0 - r_{VT})/TF_{VT}^*. \quad (8.29)$$

III. Реакция при постоянных сродстве и составе (сдвиг равновесия):

$$(dV/dT)_{\xi A^0} = -(A^0_e - r_{VT})/T\Delta_{VT}. \quad (8.30)$$

В случае сдвига истинного равновесия  $A_e^0 = 0$  и

$$(dV/dT)_{\xi A^0} = r_{VT}/T\Delta_{VT}. \quad (8.31)$$

## Глава 9

### СОСТОЯНИЯ СТАБИЛЬНОГО РАВНОВЕСИЯ

#### 1. ОБЩИЕ УСЛОВИЯ РАВНОВЕСИЯ И УСТОЙЧИВОСТИ В ТЕРМИНАХ ПРОИЗВОЛЬНЫХ ФИЗИЧЕСКИХ ПЕРЕМЕННЫХ $x$ , $y$

Состояниями истинного равновесия закрытой системы называются такие, для которых выполняется условие

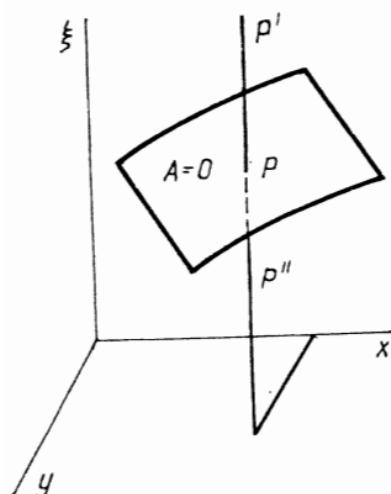


Рис. 2

$$A(x, y, \xi) = 0. \quad (9.1)$$

В пространстве переменных  $(x, y, \xi)$  (рис. 2) точки, характеризующие эти состояния, принадлежат поверхности  $A = 0$ . Пусть  $P$  — одно из таких состояний. Будем считать, что  $P$  является состоянием стабильного равновесия при постоянных значениях  $x$  и  $y$ , если при этом любой переход из этого состояния в какое-либо другое (например,  $PP'$  или  $PP''$ ) невозможен. Любые возможные

превращения закрытой системы должны удовлетворять фундаментальной теореме

$$dQ' \equiv Ad\xi \geq 0. \quad (9.2)$$

Переходы  $PP'$  и  $PP''$  невозможны, если

$$A(PP') < 0 \text{ и } A(PP'') < 0. \quad (9.3)$$

Переход  $PP'$  соответствует положительному значению  $\Delta\xi$ , а переход  $PP''$  отрицательному<sup>1</sup>. Но в соответствии с (9.1), если пренебречь бесконечно малыми величинами высшего порядка, то для состояний  $P'$  и  $P''$  имеем:

$$\left. \begin{aligned} A_{P'} &= 0 + (\partial A / \partial \xi)_P (PP'); \\ A_{P''} &= 0 + (\partial A / \partial \xi)_P (PP''). \end{aligned} \right\} \quad (9.4)$$

Из (9.3) и (9.4) следует заключить, что переходы  $PP'$ ,  $PP''$  невозможны, если

$$(\partial A / \partial \xi)_P (PP')^2 < 0 \text{ и } (\partial A / \partial \xi)_P (PP'')^2 < 0. \quad (9.5)$$

Таким образом, условие стабильности состояния  $P$  запишется в виде:

$$(\partial A / \partial \xi)_P < 0. \quad (9.6)$$

Подводя итог изложенному, можно сделать следующее заключение. Для того чтобы состояние, определяемое переменными  $(x, y, \xi)$  при постоянных  $x$  и  $y$ , было состоянием истинного (стабильного) равновесия, достаточно выполнения условий:

$$A = 0; \quad (9.7) \quad (\partial A / \partial \xi)_{xy} < 0. \quad (9.8)$$

## 2. ЧАСТНЫЕ СЛУЧАИ

Рассмотрим четыре частных случая, для которых каждому набору физических переменных соответствуют определенные термодинамические потенциалы.

I. Переменные  $S, V, \xi$ . С учетом (4.42) условия (9.7) и (9.8) принимают вид

$$-A = (\partial U / \partial \xi)_S V = 0; \quad (9.9)$$

$$-(\partial A / \partial \xi)_{SV} = (\partial^2 U / \partial \xi^2)_{SV} > 0. \quad (9.10)$$

<sup>1</sup> Это представление впервые использовалось Р. Дефэем. *Dafay R. La cinétique chimique de Th. De Donder et les équilibres stables et métastables. Académie Royal de Belgique. Bulletin de la Classe des Sciences. 1930, ser. 5, January 5-th, p. 73—83; February 1-st, p. 157—167.* Прил. авт.

Выражения (9.9), (9.10) показывают, что наличие минимума внутренней энергии является достаточным условием для того, чтобы система при постоянных значениях энтропии и объема находилась в состоянии стабильного равновесия.

II. Переменные  $S, p, \xi$ . С учетом (4.43) условия (9.7) и (9.8) принимают вид:

$$-A = (\partial H / \partial \xi)_{Sp} = 0; \quad (9.11)$$

$$-(\partial A / \partial \xi)_{Sp} = (\partial^2 H / \partial \xi^2)_{Sp} > 0. \quad (9.12)$$

Наличие минимума энталпии является достаточным условием для того, чтобы при постоянных значениях энтропии и давления система находилась в состоянии стабильного равновесия.

III. Переменные  $V, T, \xi$ . При учете (4.44) и (7.36) условия (9.7) и (9.8) принимают вид:

$$-A = (\partial F / \partial \xi)_{VT} = 0; \quad (9.13)$$

$$-(\partial A / \partial \xi)_{VT} = (\partial^2 F / \partial \xi^2)_{VT} = F_{VT}^* > 0. \quad (9.14)$$

Следовательно, наличие минимума свободной энергии является достаточным условием для того, чтобы при постоянных значениях объема и температуры система находилась в состоянии стабильного равновесия.

IV. Переменные  $p, T, \xi$ . С учетом (4.45) и (7.6) условия (9.7.) и (9.8) принимают вид:

$$-A = (\partial G / \partial \xi)_{pT} = 0; \quad (9.15)$$

$$-(\partial A / \partial \xi)_{pT} = (\partial^2 G / \partial \xi^2)_{pT} = G_{pT}^* > 0. \quad (9.16)$$

Отсюда следует, что наличие минимума  $G$  является достаточным условием для того, чтобы при постоянных значениях давления и температуры система находилась в состоянии стабильного равновесия.

### 3. ДРУГИЕ ФОРМЫ ЗАПИСИ УСЛОВИЙ УСТОЙЧИВОГО РАВНОВЕСИЯ

Из (5.27) следует, что условие  $A=0$ , общее во всех случаях, можно также записать в следующей форме:

$$\sum_{\gamma} v_{\gamma} \mu_{\gamma} = 0. \quad (9.17)$$

С учетом (7.18) условие (9.16) также можно представить в виде:

$$\sum_{\gamma} \sum_i \mu_{\gamma i} (v_{\gamma} / n_{\gamma} - v_i / n_i)^2 n_{\gamma} n_i < 0. \quad (9.18)$$

Для того чтобы (9.18) было отрицательным при любых значениях  $n_{\gamma}$  и  $n_i$ , необходимо и достаточно выполнить условие

$$\mu_{\gamma i} < 0 \quad (\gamma \neq i). \quad (9.19)$$

С учетом (7.14) и (9.22) непосредственно получаем:

$$\mu_{\gamma \gamma} > 0. \quad (9.20)$$

#### 4. ОБОБЩЕНИЕ ТЕОРЕМ ЛЕ ШАТЕЛЬЕ И ВАНТ-ГОФФА

В случае стабильного  $(p, T)$ -равновесия с учетом (9.4) и условия<sup>1</sup>  $A \equiv A^0 = 0$  формулы (8.4) и (8.5) принимают вид:

$$(\partial\xi/\partial p)_{T,A=0} = -\Delta_{pT}/G_{pT}^*; \quad (9.21)$$

$$(\partial\xi/\partial T)_{p,A=0} = -r_{pT}/TG_{pT}^*. \quad (9.22)$$

Но в состоянии стабильного  $(p, T)$ -равновесия величина  $G_{pT}^*$  является положительной [см. (9.16)]. Таким образом, нетрудно заметить следующее:

I.  $(\partial\xi/\partial p)_{T,A=0}$  и  $\Delta_{pT}$  имеют противоположные знаки. Если известен знак удельного расширения  $\Delta_{pT}$ , то известен и знак частной производной  $\xi$  по  $p$  в случае состояния стабильного равновесия, который мы и рассматриваем.

II.  $(\partial\xi/\partial T)_{p,A=0}$  и  $r_{pT}$  также имеют противоположные знаки. Если известен знак теплоты реакции  $r_{pT}$ , то известен и знак частной производной  $\xi$  по  $T$  в случае состояния стабильного равновесия, который и рассматривается.

Формулы (9.21) и (9.22) обобщают теоремы Ле Шателье и Вант-Гоффа. В случае стабильного  $(V, T)$ -равновесия с учетом (9.14), а также принимая во внимание условия  $A \equiv A^0 = 0$ , формулы (8.28) и (8.29) можно представить в виде:

$$(\partial\xi/\partial V)_{T,A=0} = \Delta_{VT}/F_{VT}^*; \quad (9.23)$$

$$(\partial\xi/\partial T)_{p,A=0} = -r_{VT}/TF_{VT}^*. \quad (9.24)$$

Эти соотношения можно интерпретировать как и предыдущие. Отметим, однако, что  $(\partial\xi/\partial V)_{T,A=0}$  и  $\Delta_{VT}$  имеют одинаковые знаки.

#### 5. СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ ФОРМУЛИРОВКАМИ УСЛОВИЙ УСТОЙЧИВОГО РАВНОВЕСИЯ ПРИ ПОСТОЯННЫХ $(p, T)$ И $(V, T)$ СООТВЕТСТВЕННО

Если перейти от переменных  $p, T, \xi$  к переменным  $V, T, \xi$ , то можно записать:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{VT} = \left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{pT} + \left(\frac{\partial A}{\partial p}\right)_{T\xi} \left(\frac{\partial p}{\partial \xi}\right)_{VT}, \quad (9.25)$$

<sup>1</sup> De Donder Th. Affinite. Comptes Rendus de L'Academie des Sciences de Paris, 1925 May, v. 180, p. 1336—1336. See erratum in the paper: Calcul de L'Affinite Specifique. Comptes Rendus de L'Academie des Sciences de Paris (June 22-nd, 1925), v. 180, p. 1922—1924. Прим. авт.

или с учетом третьей формулы в (4.41):

$$\left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{VT} = \left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{pT} - \left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{pT} \left(\frac{\partial p}{\partial \xi}\right)_{VT}. \quad (9.26)$$

Однако [см. (7.3) и (7.34), (7.6) и (7.36)]

$$(\partial A / \partial \xi)_{pT} = -G_{pT}^*, \quad (\partial V / \partial \xi)_{pT} = \Delta_{pT}; \quad (9.27)$$

$$(\partial A / \partial \xi)_{VT} = -F_{VT}^*, \quad (\partial p / \partial \xi)_{VT} = \Delta_{VT}. \quad (9.28)$$

Следовательно, (9.26) приобретает вид<sup>1</sup>:

$$F_{VT}^* - G_{pT}^* = \Delta_{pT} \Delta_{VT}. \quad (9.29)$$

В то же время имеем тождество:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_V = 0 = \left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{pT} + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T\xi} \left(\frac{\partial p}{\partial \xi}\right)_{VT}, \quad (9.30)$$

или с учетом (9.27) и (9.28):

$$\Delta_{pT} = -\Delta_{VT} (\partial V / \partial p)_{T\xi}. \quad (9.31)$$

Объединяя (9.29) и (9.31), получаем:

$$-\left[\left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{VT} - \left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{pT}\right] = F_{VT}^* - G_{pT}^* = -\frac{\Delta_{pT}^2}{(\partial V / \partial p)_{T\xi}}. \quad (9.32)$$

Однако всегда справедливо

$$(\partial V / \partial p)_{T\xi} < 0. \quad (9.33)$$

Следовательно, в наиболее общей форме можем записать:

$$F_{VT}^* - G_{pT}^* > 0. \quad (9.34)$$

Если система находится в состоянии стабильного ( $p, T$ )-равновесия, то  $G_{pT}^*$  больше нуля [см. (9.16)], а из выражения (9.34) можно заключить, что значение  $F_{VT}^*$  положительно. Таким образом, система находится также и в состоянии стабильного ( $V, T$ )-равновесия. И наоборот, если система находится в состоянии стабильного ( $V, T$ )-равновесия, она будет находиться также в состоянии стабильного ( $p, T$ )-равновесия при условии:

$$\Delta_{pT}^2 < |F_{VT}^* (\partial V / \partial p)_{T\xi}|. \quad (9.35)$$

<sup>1</sup> Homes G. De l'équilibre stable des systèmes physico-chimiques. Académie Royale de Belgique. Bulletins de la Classe des Sciences (December 5-th, 1925); 5-th series, pp. 724—731, см. формулу (40), с. 731.  
Прим. авт.

## 6. СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ ФОРМУЛИРОВКАМИ УСЛОВИЙ УСТОЙЧИВОГО РАВНОВЕСИЯ В ПЕРЕМЕННЫХ $(p, T)$ И $(x, y)$

При  $A=0$  уравнение (7.45) дает:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{xy} = \left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{pT} - \Delta_{pT} \left(\frac{\partial p}{\partial \xi}\right)_{xy} - \frac{r_{pT}}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial \xi}\right)_{xy}. \quad (9.36)$$

Если система находится в состоянии стабильного  $(p, T)$ -равновесия, то производная  $(\partial A / \partial \xi)_{pT}$  отрицательна [см. (9.16)] и согласно (9.8) и (9.36) система также будет находиться в состоянии стабильного  $(x, y)$ -равновесия при условии:

$$\Delta_{pT} \left(\frac{\partial p}{\partial \xi}\right)_{xy} + \frac{r_{pT}}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial \xi}\right)_{xy} > \left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{pT}. \quad (9.37)$$

И наоборот, если система находится в состоянии стабильного  $(x, y)$ -равновесия, то производная  $(\partial A / \partial \xi)_{xy}$  отрицательная и тогда согласно (9.16) и (9.36) система также будет находиться в состоянии стабильного  $(p, T)$ -равновесия при условии:

$$\Delta_{pT} \left(\frac{\partial p}{\partial \xi}\right)_{xy} + \frac{r_{pT}}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial \xi}\right)_{xy} < - \left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{xy}. \quad (9.38)$$

## 7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выведенные формулы приводят к интересному неравенству, которое рассматривается некоторыми исследователями как одно из возможных выражений принципа Ле Шателье—Брауна.

Для замкнутой системы имеем:

$$p = p(T, V, \xi) = \bar{p}(T, V, A). \quad (9.39)$$

Тогда

$$\left(\frac{\partial \bar{p}}{\partial V}\right)_{TA} = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T\xi} + \left(\frac{\partial p}{\partial \xi}\right)_{TV} \left(\frac{\partial \xi}{\partial V}\right)_{TA}, \quad (9.40)$$

или также

$$\left(\frac{\partial \bar{p}}{\partial V}\right)_{TA} = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T\xi} \left[ 1 + \frac{(\partial p / \partial \xi)_{TV} (\partial \xi / \partial V)_{TA}}{(\partial p / \partial V)_{T\xi}} \right]. \quad (9.41)$$

Для состояния стабильного равновесия из (9.23), (9.30) и (9.39) имеем:

$$\left(\frac{\partial \bar{p}}{\partial V}\right)_{T,A=0} = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T\xi} \left[ 1 - \frac{\Delta_{pT} \Delta_{VT}}{F_{VT}^*} \right], \quad (9.42)$$

или с учетом (9.29):

$$\left(\frac{\partial \bar{p}}{\partial V}\right)_{T,A=0} = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T\xi} \frac{G_{pT}^*}{F_{VT}^*}. \quad (9.43)$$

Для состояния стабильных ( $p, T$ )- и ( $V, T$ )-равновесий  $0 < G_{pT}/F_{VT} < 1$  [см. (9.34)]. Таким образом, нетрудно убедиться, что

$$\left|\left(\frac{\partial \bar{p}}{\partial V}\right)_{T,A=0}\right| < \left|\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T\xi}\right|. \quad (9.44)$$

Аналогичным путем можно получить другие неравенства такого вида!

## Глава 10

### ВИРТУАЛЬНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ИЛИ СМЕЩЕНИЯ. ПРАВИЛО ФАЗ

#### 1. ФАЗЫ И СОСТАВЛЯЮЩИЕ

В этой главе будет введено строгое определение понятия фазы. До сих пор рассуждения не зависели от гомогенного или гетерогенного характера строения физико-химических систем. Два различных физических состояния химически одинаковых тел рассматривались как две различные составляющие. Теперь будем считать, что они принадлежат двум различным фазам. Обозначим  $m^1, \dots, m^\Phi$  массы  $\Phi$  фаз системы, причем каждая из этих фаз содержит  $c$  составляющих. Обозначим  $m_1^a, \dots, m_c^a$  массы этих составляющих в фазе  $a$ . Тогда:

$$m^a = \sum_{\gamma} m_{\gamma}^a; \quad (10.1)$$

$$m_{\gamma} = \sum_a m_{\gamma}^a, \quad (10.2)$$

где  $m_{\gamma}$  — общая масса составляющей  $\gamma$  в системе. В результате общая масса  $m$  системы может быть представлена в виде:

$$m = \sum_a m^a = \sum_{\gamma} m_{\gamma} = \sum_a \sum_{\gamma} m_{\gamma}^a. \quad (10.3)$$

Аналогичные соотношения можно написать через числа молей  $n_{\gamma}^a$ .

<sup>1</sup> Verschaffelt J. E. Over de wet der verschuiving van het chemisch evenwicht. Wis-en Natuurkundig Tijdschrift, 1933, v. 6, p. 243; Het beginsel van Le Chatelier-Braun, 1935, v. 7, p. 190. Прим. авт.

## 2. РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМЕ ИЗ НЕСКОЛЬКИХ ФАЗ, ОБРАЗОВАННЫХ НЕСКОЛЬКИМИ СОСТАВЛЯЮЩИМИ. ПРАВИЛО ФАЗ

В системе из  $\varphi$  фаз, образованных *c* составляющими, возможны следующие различные реакции: каждая составляющая может переходить из одной фазы в другую, кроме того, различные составляющие могут принимать участие в  $r$  независимых возможных химических реакциях.

Предположим, что такая система находится в равновесии, и решим следующую задачу: сколько интенсивных переменных необходимо выбрать заранее, чтобы остальные можно было вычислить из условий равновесия? Интенсивные или внутренние переменные — это такие, которые определены в любой точке каждой фазы системы, т. е. давление, температура (предполагаемые здесь соответственно одинаковыми для всех фаз) и мольные доли  $N_\gamma^a$  каждой составляющей всех фаз. Имеем:

$$N_\gamma^a \equiv n_\gamma^a / n^a, (\gamma = 1, 2, \dots, c, a = 1, 2, \dots, \varphi). \quad (10.4)$$

Общее число таких интенсивных переменных равно  $2 + c\varphi$ . Эти переменные должны удовлетворять следующим условиям:

I. ф уравнениям типа

$$\sum_{\gamma} N_\gamma^a = 1 \quad (a = 1, 2, \dots, \varphi), \quad (10.5)$$

которые означают, что в каждой фазе сумма мольных долей всех составляющих равна единице;

II. Уравнениям, которые означают, что все значения сродства, соответствующие переходам каждой составляющей из одной фазы в другую, равны нулю.

Обозначим  $A_{\gamma}^{aa'}$  сродство, соответствующее переходу составляющей  $\gamma$  из фазы  $a$  в фазу  $a'$ . В соответствии с (5.61) имеем:

$$A_{\gamma}^{aa'} = \mu_{\gamma}^a - \mu_{\gamma}^{a'} = 0. \quad (10.6)$$

Так как (10.6) справедливо для любой пары фаз, то

$$\mu_{\gamma}^1 = \dots = \mu_{\gamma}^a = \dots = \mu_{\gamma}^{\varphi} \quad (\gamma = 1, 2, \dots, c). \quad (10.7)$$

Общее число соотношений этого вида равно  $c(\varphi - 1)$ .

III.  $r$  уравнениям, которые показывают, что значения сродства, соответствующие  $r$  независимым химическим реакциям, равны нулю. Следовательно:

$$A_p = \sum_{\gamma} \sum_a v_{\gamma p}^a \mu_{\gamma}^a = 0 \quad (p = 1, 2, \dots, r), \quad (10.8)$$

Напомним, что величина сродства и химических потенциалов зависят от  $p$  и  $T$  и являются однородными функциями нулевого порядка относительно  $n_1^1, \dots, n_c^{\Phi}$ . Их следовательно, можно выразить через  $p$ ,  $T$  и мольные доли  $N_1^1, \dots, N_c^{\Phi}$ . В этой связи уравнения (10.6) и (10.8) можно представить в виде:

$$A_{\gamma}^{aa'}(p, T; N_1^a, \dots, N_c^a; N_1^{a'}, \dots, N_c^{a'}) = 0 ; \quad (10.9)$$

$$A_{\rho} = (p, T; N_1^1, \dots, N_c^{\Phi}) = 0 . \quad (10.10)$$

Следовательно, общее число уравнений типа (10.5), (10.7) и (10.8), связывающих  $(2 + c\varphi)$  неизвестных, будет равно

$$\varphi + c(\varphi - 1) + r . \quad (10.11)$$

Таким образом, мы располагаем

$$[2 + c\varphi] - [\varphi + c(\varphi - 1) + r] = 2 + (c - r) - \varphi \quad (10.12)$$

независимыми интенсивными переменными и можем вычислить остальные при помощи уравнений (10.5), (10.7) и (10.8).

Сформулируем окончательно этот результат, исходя из того, что число степеней свободы, или вариантность, системы определяется выражением

$$w = 2 + (c - r) - \varphi . \quad (10.13)$$

Это и есть правило фаз, которое впервые установлено Гиббсом<sup>1</sup>. Можно сказать, что система является инвариантной, моновариантной, дивариантной, тривариантной и т. д., когда  $w = 0, 1, 2, 3 \dots$  соответственно. До сих пор во всех работах правило фаз давалось уравнением вида

<sup>1</sup> Gibbs J. W. Collected Works, v. 1: Thermodynamics. N.-Y., Longmans Green and C°, 1928 (Newedition). Equilibrium of heterogeneous substances, p. 96. Для более детального ознакомления см.: De Donder Th. Lecons de Thermodynamique et de Chimie physique. Paris: Gauthier-Villars, 1920, p. 125—139. Jouguet E. Notes de Mécanique chimique. Journal de L'Ecole Polytechnique, ser. 2, v. 21, 1921, p. 62—191. Jouguet E. Sur la notion de modification semi-indifférente et son emploi en statique chimique. Annales des Mines, May, 1923, or Paris, Dunod, 1923. Прим. авт. (См. также Гиббс Дж. В. Термодинамические работы: Пер. с англ. / Под ред. Семенченко В. К. М.—Л.: Гостехтеоретиздат, 1950. 492 с. или последнее издание работ Гиббса на русском языке: Гиббс Дж. В. Термодинамика, статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с. Прим. ред.).

$$\omega = c' + 2 - \varphi, \quad (10.14)$$

где  $c'$  — число компонентов, или независимых составляющих \*. Таким образом, формула

$$c - r = c' \quad (10.15)$$

теперь дает точное определение этого числа ( $c'$ ).

### 3. ВИРТУАЛЬНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ИЛИ СМЕЩЕНИЯ В ГЕТЕРОГЕННОЙ СИСТЕМЕ, НАХОДЯЩЕЙСЯ В РАВНОВЕСИИ

Рассмотрим в момент времени  $t$  равновесную систему, в которой интенсивными переменными являются определяемые величины  $p, T; N_1^1, \dots, N_c^\Phi$ , причем

$$\sum_{\gamma} N_{\gamma}^a = 1 \quad (a = 1, 2, \dots, \varphi). \quad (10.16)$$

Рассмотрим вторую систему, в которой интенсивными переменными в тот же момент времени  $t$  являются величины  $p + \delta p, T + \delta T, N_1^1 + \delta N_1^1, \dots, N_c^\Phi + \delta N_c^\Phi$ , причем

$$\sum_{\gamma} \delta N_{\gamma}^a = 0 \quad (a = 1, 2, \dots, \varphi). \quad (10.17)$$

Если приращения  $\delta p, \delta T, \delta N_1^1, \dots, \delta N_c^\Phi$  являются все произвольными, то при соблюдении условий (10.17) вторая система в момент времени  $t$  не будет находиться в равновесии, и, наоборот, если мы, вычислив варианты первой системы в соответствии с правилом фаз, произвольно выберем  $\omega$  из  $(2 + c\varphi)$  приращений  $\delta p, \delta T, \delta N_1^1, \dots, \delta N_c^\Phi$ , конечно, принимая во внимание условия (10.17), и рассчитаем остальные  $(2 + c\varphi - \omega)$  приращения из условий равновесия и из (10.17), то вторая система будет находиться в равновесии для этих частных значений приращений  $\delta p, \delta T, \delta N_1^1, \dots, \delta N_c^\Phi$ .

---

\* При выводе правила фаз и описании равновесий Де Донде не использует понятие независимого компонента системы. Однако ему очень наглядно и изящно удалось дать строгое определение этого понятия. Согласно (10.15) число независимых компонентов определяется как разность между общим числом составляющих, образующих данную систему, и числом реакций, протекающих в ней. При описании химических равновесий такой подход более нагляден, так как позволяет полнее характеризовать химическую природу системы. Однако при описании фазовых равновесий (особенно при помощи диаграмм состояния) целесообразнее пользоваться понятием независимых компонентов. Поэтому в существующих руководствах по гетерогенным равновесиям, начиная от классической работы Гиббса (см. примечание редактора в предыдущей сноской), понятие независимых компонентов используется шире. *Прим. ред.*

Условия равновесия (10.9) и (10.10) при этом принимают вид:

$$\delta A_p = \frac{\partial A_p}{\partial T} \delta T + \frac{\partial A_p}{\partial p} \delta p + \sum_{\gamma} \sum_a \frac{\partial A_p}{\partial N_{\gamma}^a} \delta N_{\gamma}^a = 0 . \quad (10.18)$$

В (10.18) члены  $\delta N_{\gamma}^a$  удовлетворяют условию (10.17). Если в момент времени  $t$  вторая система отличается от первой на конечные величины  $\Delta p$ ,  $\Delta T$ ,  $\Delta N_{\gamma}^a$ , то рассуждение не меняется и (10.18) принимает вид

$$\Delta A_p = \left[ \frac{\partial A_p}{\partial T} \right] \Delta T + \left[ \frac{\partial A_p}{\partial p} \right] \Delta p + \sum_{\gamma} \sum_a \left[ \frac{\partial A_p}{\partial N_{\gamma}^a} \right] \Delta N_{\gamma}^a = 0 \quad (10.19)$$

при условии, что

$$\sum_{\gamma} \Delta N_{\gamma}^a = 0 . \quad (10.20)$$

В (10.19) квадратные скобки означают, что каждая из производных должна быть взята по переменным  $T$ ,  $p$ ,  $N_{\gamma}^a$  в интервалах от  $T$  до  $T + \Delta T$ , от  $p$  до  $p + \Delta p$  и, наконец, от  $N_{\gamma}^a$  до  $N_{\gamma}^a + \Delta N_{\gamma}^a$ .

## Г л а в а 11

### ИДЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ

#### 1. ОДНОКОМПОНЕНТНАЯ СИСТЕМА. ЗАКОНЫ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

Назовем идеальным газом любую систему, подчиняющуюся следующим двум законам.

Закон Джоуля. Внутренняя энергия данного количества идеального газа зависит только от температуры. Поэтому можно записать:

$$U = u(T) , \quad (11.1)$$

где  $u$  — парциальная мольная внутренняя энергия, величина которой определяется [см. (2.31), (2.32)] выражением:

$$u = (\partial U / \partial n_j)_{pT} . \quad (11.2)$$

Уравнение (2.34) позволяет также записать:

$$u = U/n . \quad (11.3)$$

**Закон Бойля.** При постоянной температуре объем, занимаемый данной массой идеального газа, обратно пропорционален его давлению. Согласно этому закону

$$pv = f(T), \quad (11.4)$$

причем [см. (2.31), (2.32), (2.34)]

$$v = (\partial V / \partial n)_{pT} = V/n. \quad (11.5)$$

На основе рассуждения Пуанкаре<sup>1</sup> можно показать, что эти два закона приводят к уравнению состояния:

$$pv = RT. \quad (11.6)$$

Формулу (4.35) можно записать следующим образом:

$$dS = (dU + pdV + Ad\xi)/T. \quad (11.7)$$

В однокомпонентной однофазной системе химическая реакция протекать не может. Таким образом, имеем  $d\xi = 0$  и (11.7) сводится к выражению

$$dS = (dU + pdV)/T. \quad (11.8)$$

Парциальная мольная энтропия определяется выражением [см. (2.31), (2.32), (2.34)]:

$$s = (\partial S / \partial n)_{pT} = S/n. \quad (11.9)$$

Тогда формулы (11.2), (11.5), (11.8) и (11.9) в таком случае дают:

$$ds = (du + pdv)/T. \quad (11.10)$$

Известно, что  $ds$  всегда полный дифференциал. Кроме того, в соответствии с (11.1)  $ds$  зависит только от  $T$ . Отсюда  $du/T = [u'(T)/T] dT$

является полным дифференциалом. Следовательно,  $(p/T)dv$  тоже полный дифференциал. Это возможно только в том случае, если  $p/T$  зависит только от  $v$ , т. е.

$$p/T = \varphi(v). \quad (11.12)$$

Формулы (11.4) и (11.12) совместимы только в том случае, если

$$f(T) = RT \text{ и } \varphi(v) = R/v, \quad (11.13)$$

<sup>1</sup> Poincaré H. Thermodynamique. Paris: Gauthier-Villars, 1908, see p. 160. Прим. авт.

где  $R$  — постоянная. Поэтому

$$pv = RT, \quad (11.14)$$

или из (11.5)

$$pV = nR T. \quad (11.14')$$

## 2. СЛЕДСТВИЯ ЗАКОНОВ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

Пусть в (2.18)  $d\xi = 0$ , тогда

$$dQ = l_T dV + C_V dT. \quad (11.15)$$

Первая формула (4.71) дает:

$$l_T = T(\partial p / \partial T)_V, \quad (11.16)$$

или в соответствии с (11.14'):

$$l_T = p. \quad (11.17)$$

Разделив (11.15) на  $n$ , получим:

$$\frac{dQ}{n} = l_T dv + c_V dT, \quad (11.18)$$

где [см. (2.31), (2.32), (2.34)]

$$c_V = C_V/n = (\partial C_V / \partial n)_{pT}. \quad (11.19)$$

Полагая  $d\xi = 0$  также в (2.22), будем иметь:

$$dQ = h_T dp + C_p dT. \quad (11.20)$$

Первая формула (4.73) дает:

$$h_T = -T(\partial V / \partial T)_p, \quad (11.21)$$

или в соответствии с (11.14'):

$$h_T = -V. \quad (11.22)$$

Разделив (11.20) на  $n$ , как следствие (11.23) получим:

$$dQ/n = -vdः + c_p dT, \quad (11.23)$$

где [см. (2.31), (2.32), (2.34)]

$$c_p = C_p/n = (\partial C_p / \partial n)_{pT}. \quad (11.24)$$

Имеем [см. (2.19), (2.33), (11.3), (11.4)]:

$$c_V = (\partial u / \partial T)_V = du / dT; \quad (11.25)$$

$$c_p = (\partial(u + pv) / \partial T)_p = d(u + pv) / dT. \quad (11.26)$$

Вычитая (11.25) из (11.26) при учете (11.14), получим:  
 $c_p - c_V = R$ , (11.27)

т. е. теорему Роберта Майера, которая является частным случаем формулы (4.75).

### 3. ВЫЧИСЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

I. Внутренняя энергия. Из (11.2) и (11.25) следует, что

$$U = n \left( u^0 + \int_{T^0}^T c_V dT \right) (11.28)$$

при  $u^0 \equiv u(T^0)$ . (11.29)

II. Энталпия. На основании (3.3), (11.2), (11.5) и (11.26) можно записать:

$$H = n \left( h^0 + \int_{T^0}^T c_p dT \right), (11.30)$$

где [см.(11.4)]

$$h^0 \equiv h(T^0) = u^0(T^0) + f(T^0). (11.31)$$

III. Энтропия. Формулы (4.51), (4.52), (11.17) и (11.22) при переменных  $V$ ,  $T$  и  $p$ ,  $T$  соответственно дают:

$$ds = (c_V/T) dT + (p/T) dv; (11.32)$$

$$ds = (c_p/T) dT - (v/T) dp. (11.33)$$

Отсюда, принимая во внимание (11.9) и (11.14), будем иметь соответственно:

$$S = n \left[ s^0 + \int_{T^0}^T (c_V/T) dT + R \log (v/v^0) \right]; (11.34)$$

$$S = n \left[ s^0 + \int_{T^0}^T (c_p/T) dT - R \log (p/p^0) \right], (11.35)$$

где

$$s^0 \equiv s(T^0, v^0) \equiv s(T^0, p^0). (11.36)$$

Очевидно, что эти функции  $s$  в (11.36), будучи представленными в переменных  $T^0$ ,  $v^0$  и  $T^0$ ,  $p^0$ , имеют различный вид.

IV. Свободная энергия. Формулы (3.6), (11.28) и (11.34) дают:

$$F = n \left[ u^0 - Ts^0 + \int_{T^0}^T c_V dT - T \int_{T^0}^T (c_V/T) dT + RT \log (v/v^0) \right]. (11.37)$$

V. Термодинамический потенциал. Формулы (3.3), (3.9), (11.30) и (11.35) дают:

$$G = n \left[ h^0 - T s^0 + \int_{T^0}^T c_p dT - T \int_{T^0}^T (c_p/T) dT + RT \log(p/p^0) \right]. \quad (11.38)$$

Отметим, что (5.40) в рассматриваемом случае сводится к виду:

$$G = n \mu. \quad (11.39)$$

Таким образом, химический потенциал  $\mu$  идеального газа определяется следующим соотношением:

$$\mu = h^0 - T s^0 + \int_{T^0}^T c_p dT - T \int_{T^0}^T (c_p/T) dT + RT \log(p/p^0). \quad (11.40)$$

#### 4. СМЕСИ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

Система состоит из одной газообразной фазы и содержит  $c$  составляющих, которые могут претерпевать физические превращения и химически взаимодействовать друг с другом. При этом считают, что система является смесью  $c$  идеальных газов, если удовлетворяются следующие допущения:

а. Гипотеза об аддитивности. Давление  $p$ , внутренняя энергия  $U$ , энтропия  $S$  смеси при температуре  $T$  в объеме  $V$  равны сумме давлений  $p_\gamma$ , внутренних энергий  $U_\gamma$ , энтропий  $S_\gamma$ , которыми обладала бы каждая составляющая, если бы она одна занимала общий объем  $V$  при температуре  $T$ . Поэтому имеем:

$$p = \sum_\gamma p_\gamma; \quad (11.41)$$

$$U = \sum_\gamma U_\gamma; \quad (11.42)$$

$$S = \sum_\gamma S_\gamma. \quad (11.43)$$

б. Каждая составляющая  $\gamma$ , занимающая весь объем, при температуре  $T$  ведет себя как идеальный газ. Таким образом, на основании (11.14'), (11.28), (11.35) можем записать:

$$p_\gamma = n_\gamma P T / V; \quad (11.44)$$

$$U_\gamma = n_\gamma (u_\gamma)_s = n_\gamma \left( u_\gamma^0 + \int_{T^0}^T c_{V\gamma} dT \right); \quad (11.45)$$

$$S_{\gamma} = n_{\gamma}(S_{\gamma})_s = n_{\gamma} \left[ s^0_{\gamma} + \int_{T^0}^T (c_{p\gamma}/T) dT - R \log(p_{\gamma}/p^0_{\gamma}) \right], \quad (11.46)$$

где  $(u_{\gamma})_s$  и  $(s_{\gamma})_s$  — соответственно внутренняя энергия и энтропия на моль газа  $\gamma$ , занимающего весь объем  $V$ .

## 5. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ СМЕСИ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

Формулы (11.41) и (11.44) дают:

$$p = (RT/V) \sum_{\gamma} n_{\gamma} = nRT/V. \quad (11.47)$$

Из (11.44) и (11.47) выводим:

$$p_{\gamma}/p = n_{\gamma}/n, \quad (11.48)$$

$$\text{или } p_{\gamma} = N_{\gamma}p, \quad (11.49)$$

где  $N_{\gamma}$  — мольная доля составляющей  $\gamma$ :

$$N_{\gamma} = n_{\gamma}/n. \quad (11.50)$$

В соответствии с (11.48) и (11.49) имеем также:

$$N_{\gamma} = p_{\gamma}/p. \quad (11.51)$$

Формула (2.34) дает:

$$V = \sum_{\gamma} n_{\gamma} v_{\gamma}, \quad (11.52)$$

но в соответствии с (11.47)

$$V = \sum_{\gamma} n_{\gamma} RT/p. \quad (11.53)$$

Из (11.53) выводим:

$$v_{\gamma} \equiv (\partial V / \partial n_{\gamma})_{pT} = R T/p. \quad (11.54)$$

## 6. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ СМЕСИ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

I. Внутренняя энергия. Из (11.42) и (11.45) получаем:

$$U = \sum_{\gamma} n_{\gamma} \left( u^0_{\gamma} + \int_{T^0}^T c_{V\gamma} dT \right), \quad (11.55)$$

где [(см. (2.32)]:

$$u_{\gamma} \equiv (\partial U / \partial n_{\gamma})_{pT} \equiv u^0_{\gamma} + \int_{T^0}^T c_{V\gamma} dT. \quad (11.56)$$

Нетрудно видеть, что величина  $u_\gamma$  совпадает с  $(u_\gamma)_s$  из (11.45).  
II. Энталпия. Из (3.3), (11.41) и (11.42) получаем:

$$H = \sum_{\gamma} (U_{\gamma} + p_{\gamma} V) = \sum_{\gamma} H_{\gamma}. \quad (11.57)$$

Из (11.30) и (11.57) имеем:

$$H = \sum_{\gamma} n_{\gamma} \left( h_{\gamma}^0 + \int_{T^0}^T c_{p\gamma} dT \right), \quad (11.58)$$

где [см. (2.32)]:

$$h_{\gamma} \equiv (\partial H / \partial n_{\gamma})_{pT} = h_{\gamma}^0 + \int_{T^0}^T c_{p\gamma} dT. \quad (11.59)$$

III. Энтропия. Из (11.43) и (11.46) получаем:

$$S = \sum_{\gamma} n_{\gamma} \left[ s_{\gamma}^0 + \int_{T^0}^T (c_{p\gamma}(T) dT - R \log (p_{\gamma}/p_{\gamma}^0)) \right], \quad (11.60)$$

или, принимая во внимание (11.48), имеем:

$$S = \sum_{\gamma} n_{\gamma} \left( s_{\gamma}^0 + \int_{T^0}^T c_{p\gamma} \frac{dT}{T} - R \log \frac{pN_{\gamma}}{p^0 N_{\gamma}^0} \right) \quad (11.61)$$

$$\text{при } p^0 V^0 = n^0 RT, \quad pV = nRT. \quad (11.62)$$

На основе тождества

$$\sum_l n_l (\partial \log N_l / \partial n_{\gamma}) \equiv 0, \quad (11.62')$$

которое легко можно проверить при дифференцировании (11.61), получаем:

$$s_{\gamma} \equiv \left( \frac{\partial S}{\partial n_{\gamma}} \right)_{pT} = s_{\gamma}^0 + \int_{T^0}^T c_{p\gamma} \frac{dT}{T} - R \log \frac{pN_{\gamma}}{p^0 N_{\gamma}^0}. \quad (11.63)$$

Следует отметить, что  $s_{\gamma}$  совпадает с  $(s_{\gamma})_s$  из формулы (11.46).

IV. Свободная энергия. Из (3.6), (11.42) и (11.43) получаем:

$$F = \sum_{\gamma} (U_{\gamma} - TS_{\gamma}) = \sum_{\gamma} F_{\gamma}. \quad (11.64)$$

Из (11.37) и (11.64) имеем:

$$F = \sum_{\gamma} n_{\gamma} (u_{\gamma}^0 - Ts_{\gamma}^0) + \int_{T^0}^T c_{V\gamma} dT - T \int_{T^0}^T \frac{c_{V\gamma}}{T} dT - R T \log \frac{v_{\gamma} N_{\gamma}^0}{v_{\gamma}^0 N_{\gamma}}, \quad (11.65)$$

Принимая во внимание, что каждый объем  $v_{\gamma}$  не зависит от  $n_1, n_2, \dots, n_c$  [см. (11.54)], имеем:

$$f_{\gamma} \equiv \left( \frac{\partial F}{\partial n_{\gamma}} \right)_{pT} = u_{\gamma}^0 - Ts_{\gamma}^0 + \int_{T^0}^T c_{V\gamma} dT - T \int_{T^0}^T \frac{c_{V\gamma}}{T} dT - RT \log \frac{v_{\gamma} N_{\gamma}^0}{v_{\gamma}^0 N_{\gamma}} . \quad (11.66)$$

V. Термодинамический потенциал и химические потенциалы. Из (3.9), (11.41)–(11.43) и (11.57) выводим:

$$G = \sum_{\gamma} (H_{\gamma} + p_{\gamma} V) = \sum_{\gamma} G_{\gamma} . \quad (11.67)$$

Из (11.38), (11.49) и (11.67) получаем:

$$G = \sum_{\gamma} \left( n_{\gamma} h_{\gamma}^0 - Ts_{\gamma}^0 + \int_{T^0}^T c_{p\gamma} dT - T \int_{T^0}^T \frac{c_{p\gamma}}{T} dT + RT \log \frac{pN_{\gamma}}{p^0 N_{\gamma}^0} \right) , \quad (11.68)$$

где [см. (11.62)]

$$\mu_{\gamma} \equiv \left( \frac{\partial G}{\partial n_{\gamma}} \right)_{pT} = h_{\gamma}^0 - Ts_{\gamma}^0 + \int_{T^0}^T c_{p\gamma} dT - T \int_{T^0}^T \frac{c_{p\gamma}}{T} dT + RT \log \frac{pN_{\gamma}}{p^0 N_{\gamma}^0} . \quad (11.69)$$

Химический потенциал  $\mu_{\gamma}$  можно также представить в виде:

$$\mu_{\gamma} = \zeta_{\gamma}(p, T) + RT \log N_{\gamma} , \quad (11.70)$$

где

$$\zeta_{\gamma}(p, T) = h_{\gamma}^0 - Ts_{\gamma}^0 + \int_{T^0}^T c_{p\gamma} dT - T \int_{T^0}^T (c_{p\gamma}/T) dT + RT \log p/p^0 N_{\gamma}^0 . \quad (11.71)$$

Формулы (5.43), (5.44) и (11.70) дают:

$$(\partial \mu_{\gamma} / \partial T)_{pn} = -s_{\gamma} = (\partial \zeta_{\gamma} / \partial T)_p + RT \log N_{\gamma} ; \quad (11.72)$$

$$(\partial \mu_{\gamma} / \partial p)_{Tn} = v_{\gamma} = (\partial \zeta_{\gamma} / \partial p)_T . \quad (11.73)$$

Вместо (11.70) часто пишут:

$$\mu_{\gamma} = RT(\log p_{\gamma} - \log k_{\gamma}) . \quad (11.74)$$

Из (11.69) и (11.74) имеем:

$$-RT \log k_{\gamma} = h_{\gamma}^0 - Ts_{\gamma}^0 + \int_{T^0}^T c_{p\gamma} dT - T \int_{T^0}^T \frac{c_{p\gamma}}{T} dT - RT \log (p^0 N_{\gamma}^0) \quad (11.75)$$

Функция  $k_\gamma$  зависит только от  $T$ . Пусть

$$-RT \log k_\gamma = \eta_\gamma(T). \quad (11.76)$$

Следовательно, химический потенциал  $\mu_\gamma$  можно также записать в виде:

$$\mu_\gamma = \eta_\gamma(T) + RT \log p_\gamma. \quad (11.77)$$

Важное замечание. При помощи (11.68), (11.61) и (11.44) нетрудно показать, что

$$(\partial G/\partial p)_{Tn} = V \quad (11.78)$$

и

$$(\partial G/\partial T)_{pn} = -S. \quad (11.79)$$

Таким образом, становится очевидным, что необходимые и достаточные условия (4.4) или (4.13) и (4.14) удовлетворяются и в случае смеси идеальных газов. Следовательно, такая смесь обладает сродством  $A$ , не зависящим от характера превращений этой смеси.

## 7. ТЕПЛОТА РЕАКЦИЙ В СМЕСИ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

Имеем [см. (2.19)]:

$$r_{VT} = -(\partial U/\partial \xi)_{VT}. \quad (11.80)$$

Тогда формула (11.55) дает:

$$r_{VT} = -\sum_\gamma v_\gamma \left( u^0_\gamma + \int_{T^0}^T c_{V\gamma} dT \right). \quad (11.81)$$

Эта теплота реакции зависит только от температуры. Имеем [см. (3.19')]:

$$r_{pT} = -(\partial H/\partial \xi)_{pT}. \quad (11.82)$$

Тогда (11.58) дает:

$$r_{pT} = -\sum_\gamma v_\gamma \left( h^0_\gamma + \int_{T^0}^T c_{p\gamma} dT \right). \quad (11.83)$$

Эта теплота реакции зависит только от температуры. Из (11.81), (11.83), (3.3) и (11.27) выводим:

$$r_{pT} - r_{VT} = -vRT, \quad (11.84)$$

где

$$v = \sum_\gamma v_\gamma. \quad (11.85)$$

Формула (11.84) — это частный случай формул (2.46), (2.48), (4.76) и (4.77). Из (11.83) находим формулу Кирхгоффа [см. (2.30)]:

$$dr_{pT}/dT = - \sum_{\gamma} v_{\gamma} c_{p\gamma}. \quad (11.86)$$

## 8. СРОДСТВО СМЕСИ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

Имеем [см. (4.45) и (5.61)]:

$$A = -(\partial G / \partial \xi)_{pT} = - \sum_{\gamma} v_{\gamma} \mu_{\gamma}. \quad (11.87)$$

Из формулы (11.68) или (11.69) получают

$$A = - \sum_{\gamma} v_{\gamma} \left[ h^0_{\gamma} - T s^0_{\gamma} + \int_{T^0}^T c_{p\gamma} dT - T \int_{T^0}^T \frac{c_{p\gamma}}{T} dT + \right. \\ \left. + R T \log \frac{p N_{\gamma}}{p^0 N^0_{\gamma}} \right], \quad (11.88)$$

или [см. (11.70)]

$$A = - \sum_{\gamma} v_{\gamma} [\zeta_{\gamma}(p, T) + RT \log N_{\gamma}], \quad (11.89)$$

или [см. (11.74)]

$$A = RT \sum_{\gamma} v_{\gamma} [\log k_{\gamma} - \log p_{\gamma}], \quad (11.90)$$

или [см. (11.77)]

$$A = - \sum_{\gamma} v_{\gamma} [\eta_{\gamma}(T) + RT \log p_{\gamma}]. \quad (11.91)$$

Формулу (11.90) можно также записать в виде:

$$A = RT \log [K(T)/(p_1^{v_1} p_2^{v_2} \dots p_c^{v_c})], \quad (11.92)$$

$$\text{где } K(T) = k_1^{v_1} k_2^{v_2} \dots k_c^{v_c}. \quad (11.93)$$

Функция  $k_{\gamma}$  определяется выражением (11.75). Если использовать мольные доли  $N_{\gamma}$ , то формула (11.92) примет вид:

$$A = RT \log [p^{-v} K(T)/(N_1^{v_1} N_2^{v_2} \dots N_c^{v_c})]. \quad (11.94)$$

Введем мольные объемные концентрации

$$C_{\gamma} = n_{\gamma}/V. \quad (11.95)$$

Как следствие (11.14') и (11.94) имеем:

$$A = R T \log [(R/T)^{-v} K(T)/(C_1^{v_1} C_2^{v_2} \dots C_c^{v_c})]. \quad (11.96)$$

Из предшествующих формул и из (11.83) и (11.61) легко найти корректную формулу выражения принципа Бертло:

$$A = r_{pT} + T(\partial S/\partial \xi)_{pT}. \quad (11.97)$$

И, наоборот, из (11.97) при учете (11.83) и (11.61) следует, что

$$\begin{aligned} A &= r_{pT} + T \sum_{\gamma} v_{\gamma} s^0_{\gamma} + T \sum_{\gamma} v_{\gamma} \int_{T^0}^T \frac{c_{p\gamma}}{T} dT - \\ &- R T \sum_{\gamma} v_{\gamma} \log \frac{p N_{\gamma}}{p^0 N_{\gamma}^0}. \end{aligned} \quad (11.97')$$

Из (11.97') и (11.92) выводим:

$$\begin{aligned} \log K(T) &= \frac{1}{RT} \left[ r_{pT} + T \sum_{\gamma} v_{\gamma} s^0_{\gamma} + T \sum_{\gamma} v_{\gamma} \int_{T^0}^T \frac{c_{p\gamma}}{T} dT + \right. \\ &\left. + R T \sum_{\gamma} v_{\gamma} \log p^0_{\gamma} \right]. \end{aligned} \quad (11.97'')$$

## 9. УРАВНЕНИЕ ВАНТ-ГОФФА

Дифференцируя (11.93) по температуре, находим:

$$d \log K(T)/dT = \sum_{\gamma} v_{\gamma} d \log k_{\gamma}/dT. \quad (11.98)$$

Формула (11.75) дает:

$$\frac{d \log k_{\gamma}}{dT} = \frac{1}{RT^2} \left[ h^0_{\gamma} + \int_{T^0}^T c_{p\gamma} dT \right]. \quad (11.99)$$

Принимая во внимание (11.59), имеем:

$$\partial \log k_{\gamma}/dT = h_{\gamma}/RT^2. \quad (11.100)$$

Формула (11.82) дает:

$$r_{pT} = - \sum_{\gamma} v_{\gamma} (\partial H / \partial n_{\gamma})_{pT} = - \sum_{\gamma} v_{\gamma} h_{\gamma}. \quad (11.101)$$

Из (11.98), (11.100) и (11.101) следует, что

$$d \log K(T)/dT = - r_{pT}/RT^2. \quad (11.102)$$

Это и есть уравнение Вант-Гоффа. Оно также может быть получено из (11.97''). Определим производную

для выражения  $\log [K(T) \cdot (RT)^{-v}]$  по температуре, величина которого входит в уравнение (11.96). Обозначим:

$$K_1(T) \equiv (RT)^{-v} K(T). \quad (11.103)$$

Из (11.102) имеем:

$$d \log K_1(T) / dT = - (r_{pT} / R T^2) - (v/T), \quad (11.104)$$

или в соответствии с (11.84):

$$d \log K_1(T) / dT = - r_{vT} / RT^2. \quad (11.105)$$

## 10. ЗАКОН ГУЛЬДБЕРГА И ВААГЕ

Для каждого состояния системы с нулевым сродством формула (11.92) приводит к закону Гульдберга и Вааге:

$$p_1^{v_1} p_2^{v_2} \dots p_c^{v_c} = K(T). \quad (11.106)$$

Если использовать мольные доли, то в соответствии с (11.94) этот закон запишется следующим образом:

$$N_1^{v_1} N_2^{v_2} \dots N_c^{v_c} = p^{-v} K(T). \quad (11.107)$$

Если использовать объемные концентрации, то в соответствии с (11.96) имеем:

$$C_1^{v_1} C_2^{v_2} \dots C_c^{v_c} = (RT)^{-v} K(T). \quad (11.108)$$

Если  $T = \text{const}$ , то считают, что  $K(T)$  — константа Гульдберга и Вааге. Формулу (11.108) можно также записать в виде:

$$\prod_{\gamma'} C_{\gamma'}^{v_{\gamma'}} / \prod_{\gamma''} C_{\gamma''}^{v_{\gamma''}} = K_1(T). \quad (11.108')$$

Отметим, что индексы  $\gamma'$  относятся к составляющим, стоящим в правой части уравнения химической реакции, а индексы  $\gamma''$  соответствуют составляющим, стоящим в левой части. Кроме того,  $v_{\gamma''}$  в левой части уравнений химических реакций отрицательны. Формулу (11.108') часто называют законом действия масс. Используем представление о степени диссоциации  $\alpha$  одной из составляющих диссоциации, например степень диссоциации первой составляющей. Запишем:

$$\alpha = (n_1^0 - n_1) / n_1^0, \quad (11.108'')$$

где  $n_1^0$  — число молей первой составляющей в момент времени  $t=0$ <sup>1</sup>. Отметим также важную проблему максималь-

<sup>1</sup> De Donder Th. L'Affinité. Application aux gaz parfaits. Académie Royale de Belgique. Bulletins de la Classe des Sciences, 1922, May 2-nd, p. 197—205. Особенно см. § 5, 6 и 7. Прим. авт.

ной химической реакционной способности, решение которой возможно на основе закона (11.106), записанного в терминах первоначальных масс<sup>1</sup>.

## 11. РАСЧЕТ ФУНКЦИИ $G^*_{pT}$ ДЛЯ СМЕСИ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

Формула (7.18) и выражение для химического потенциала (11.70) дают:

$$\mu = (\partial \mu_{\gamma i} / \partial n_i)_{pT} = RT(\partial \log N_{\gamma} / \partial n_i)_{pT}, \quad (11.109)$$

где

$$N_{\gamma} = n_{\gamma} / \sum_i n_i = n_{\gamma} / n. \quad (11.110)$$

Легко показать, что

$$\mu_{\gamma i} = -(RT/n), \quad (\gamma \neq i); \quad (11.111)$$

$$\mu_{\gamma\gamma} = RT(1/n_{\gamma} - 1/n). \quad (11.112)$$

Подставляя (11.111) в (7.18), находим величину

$$G_{pT}^* = \frac{RT}{2n} \sum_{\gamma} \sum_i n_{\gamma} n_i \left( \frac{v_{\gamma}}{n_{\gamma}} - \frac{v_i}{n_i} \right)^2, \quad (11.113)$$

которая по своей сути положительна.

Из (11.113) и (9.16) можно сделать вывод, что все состояния истинного равновесия ( $A=0$ ) смеси идеальных газов являются состояниями стабильного равновесия и, как следует из (9.34), состояниями стабильного ( $V, T$ )-равновесия. Следовательно, к таким смесям можно применять теоремы Ле Шателье (9.21) и Вант-Гоффа (9.22). В соответствии с (7.6), (5.61) и (11.70) также имеем:

$$G_{pT}^* = -(\partial A / \partial \xi)_{pT} = R T \sum_{\gamma} v_{\gamma} (\partial \log N_{\gamma} / \partial \xi)_{pT}. \quad (11.114)$$

## 12. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Можно теперь завершить доказательство, приведенное в п. 1, гл. 5 [см. (5.33)—(5.37)]. При переменных  $x=p$ ,  $y=V$  в уравнении (5.37) можно показать, что

$$s_j(\partial T / \partial n_i)_{pV} = s_i(\partial T / \partial n_j)_{pV}. \quad (11.115)$$

Однако из формулы (11.14') следует, что

$$(\partial T / \partial n_i)_{pV} = (\partial T / \partial n_j)_{pV} = -pV/n^2R. \quad (11.116)$$

---

<sup>1</sup> De Donder Th. Van Lerberghe G. Le rendement maximum des reactions chimiques des systemes gazeux. Academie Royale de Belgique. Bulletins de la Classe des Sciences, 1926, March 6-th, p. 151—162. Прим. авт.

Следовательно, условия существования термодинамического потенциала  $Z(p, V, n_1, \dots, n_c)$  сводятся к равенствам

$$s_j = s_i \quad (i, j = 1, 2, \dots, c). \quad (11.117)$$

Формула (11.63) непосредственно показывает, что такие условия не могут удовлетворяться. Следовательно, переменные не имеют соответствующего им термодинамического потенциала.

При переменных  $x = T, y = S$  в уравнении (5.37) можно убедиться, что

$$v_j (\partial p / \partial n_i)_{TS} = v_i (\partial p / \partial n_j)_{TS}. \quad (11.118)$$

Однако из формулы (11.54) следует, что

$$v_j = v_i = RT/p. \quad (11.119)$$

Условия существования термодинамического потенциала  $Z(T, S, n_1, \dots, n_c)$ , таким образом, сводятся к равенству

$$(\partial p / \partial n_i)_{TS} = (\partial p / \partial n_j)_{TS}. \quad (11.120)$$

Формула (11.61) после некоторых элементарных преобразований дает:

$$(\partial p / \partial n_i)_{TS} = (p/Rn)s_i, \quad (\partial p / \partial n_j)_{TS} = (p/Rn)s_j \quad (11.121)$$

и, таким образом, опять приводит к условиям:

$$s_i = s_j \quad (i, j = 1, 2, \dots, c), \quad (11.122)$$

которые не могут быть удовлетворены. Следовательно, переменные  $T, S$  не имеют соответствующего потенциала  $Z(T, S, n_1, \dots, n_c)$ .

## Глава 12

### НЕИДЕАЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ. КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ, АКТИВНОСТИ И ФУГИТИВНОСТИ

#### 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА АКТИВНОСТИ

В гл. 11 показано, что химический потенциал  $\mu_\gamma$  составляющей  $\gamma$  смеси идеальных газов дается выражением

$$\mu_\gamma = \zeta_\gamma^*(p, T) + RT \log N_\gamma, \quad (12.1)$$

где  $\zeta_\gamma^*$  — функция, зависящая только от  $p$  и  $T$  [см. (11.71)]. Для любой реальной (или неидеальной) системы (смеси реальных газов, растворы и т. п.) можем записать:

$$\mu_\gamma = \zeta_\gamma^*(p, T) + RT \log (N_\gamma f_\gamma), \quad (12.2)$$

где  $f_\gamma$  — коэффициент активности составляющей  $\gamma$ . Функция  $\zeta_\gamma^*(p, T)$  зависит от выбора идеальной системы сравнения.

Считают, что система идеальна, когда химические потенциалы ее составляющих представлены в виде (12.1). Систему сравнения (или обычно стандартную систему) обычно выбирают таким образом, чтобы коэффициенты активности реальных систем были по возможности близки к единице. Например, в случае смеси реальных газов в качестве системы сравнения выбирают смесь идеальных газов при тех же самых значениях давления  $p$ , температуры  $T$  и состава  $n_1, \dots, n_c$ . Коэффициенты активности  $f_j$  зависят от  $p$  и  $T$  и являются однородными функциями нулевого порядка относительно  $n_1, \dots, n_c$ . Следовательно, они удовлетворяют формулам Гиббса—Дюгема [см. (5.53), (5.56)]:

$$\sum_{\gamma} n_{\gamma} (\partial \log f_i / \partial n_{\gamma})_{pT} = 0; \quad \sum_{\gamma} n_{\gamma} (\partial \log f_{\gamma} / \partial n_i)_{pT} = 0 \\ (i = 1, 2, \dots, c). \quad (12.3)$$

Произведение  $N_{\gamma} f_{\gamma}$  называется активностью составляющей  $\gamma$ . Понятия активности, коэффициента активности, а также фугитивности, введенной ниже, принадлежат Льюису<sup>1</sup>.

## 2. СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ ЧАСТНЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ $\mu_{\gamma}$ И КОЭФФИЦИЕНТАМИ АКТИВНОСТИ

Формулу (12.2) можно записать в виде:

$$\mu_{\gamma} = \mu_{\gamma}^* + RT \log f_{\gamma}, \quad (12.4)$$

$$\text{где } \mu_{\gamma}^* = \zeta_{\gamma}^* + RT \log N_{\gamma}. \quad (12.5)$$

Таким образом,  $\mu_{\gamma}^*$  — химический потенциал составляющей  $\gamma$  в идеальной системе сравнения. Формулы (5.48) и (5.49) теперь принимают вид соответственно:

$$-(\partial \mu_{\gamma} / \partial T)_{pn} = s_{\gamma} = s_{\gamma}^* - R \log f_{\gamma} - RT (\partial \log f_{\gamma} / \partial T)_{pn}; \quad (12.6)$$

$$(\partial \mu_{\gamma} / \partial p)_{Tn} = v_{\gamma} = v_{\gamma}^* + R T (\partial \log f_{\gamma} / \partial p)_{Tn}. \quad (12.7)$$

<sup>1</sup> Lewis G. N., Randall M. Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substance. N-Y. Mc. Graw-Hill, 1923. См. также: Lewis G. N. The Law of Physico-Chemical Change. Proceedings of the American Academy, 1901, v. 37, p. 49; Zeits. Physikalische Chemie, 1901, v. 38, p. 205. Lewis G. N. Outlines of a New System of Thermodynamic Chemistry. Proceedings of the American Academy, 1907, v. 43, p. 259; Zeits. Physikalische Chemie, 1907, v. 61, p. 129. Прим. авт. (См. также Льюис и Рэндалл. Химическая термодинамика: Пер. с англ. / Под ред. Ребиндера П. А. Л.: ОНТИ, Химтеорет, 1936. 532 с. Прим. ред).

Также имеем [см. (7.13)]:

$$(\partial \mu_{\gamma} / \partial n_i)_{pT} = \mu_{\gamma i} = \mu_{\gamma i}^* + RT (\partial \log f_{\gamma} / \partial n_i)_{pT}, \quad (12.8)$$

$$\text{где } \mu_{\gamma i}^* = -RT/n \quad (\gamma \neq i); \quad (12.9)$$

$$\mu_{\gamma i}^* = RT(1/n_{\gamma} - 1/n). \quad (12.10)$$

Формулу (12.6) можно также записать [см. (5.52)] в следующем виде:

$$-\left[ \frac{\partial(\mu_{\gamma}/T)}{\partial T} \right]_{pn} = \frac{h_{\gamma}^*}{T^2} = R \left( \frac{\partial \log f_{\gamma}}{\partial T} \right)_{pn}, \quad (12.11)$$

$$\text{так как } \mu_{\gamma} = h_{\gamma} - Ts_{\gamma}, \quad (12.12)$$

где  $h_{\gamma}$  — парциальная мольная энталпия составляющей  $\gamma$ , т. е.

$$h_{\gamma} = (\partial H / \partial n_{\gamma})_{pT}. \quad (12.13)$$

Из (12.11), (12.7) и (12.8) находим частные производные от  $\log f_{\gamma}$ :

$$(\partial \log f_{\gamma} / \partial T)_{pn} = -(h_{\gamma} - h_{\gamma}^*)/R T^2; \quad (12.14)$$

$$(\partial \log f_{\gamma} / \partial p)_{Tn} = (v_{\gamma} - v_{\gamma}^*)/R T; \quad (12.15)$$

$$(\partial \log f_{\gamma} / \partial n_i)_{pT} = (\mu_{\gamma i} - \mu_{\gamma i}^*)/R T \quad (i = 1, 2, \dots, c). \quad (12.16)$$

### 3. СЛУЧАЙ СМЕСИ РЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ (ПРИМЕР)

Если бы при данных температуре  $T$  и составе  $n_1, \dots, n_c$  система находилась при таком низком давлении  $p^0$ , что при этом вела бы себя подобно соответствующей смеси идеальных газов, то коэффициенты активности  $f_{\gamma}(p^0, T, n_1, \dots, n_c)$  всех составляющих были бы равны единице. Интегрируя (12.15) в интервале давлений от  $p^0$  до  $p$ , находим:

$$\log f_{\gamma} = \frac{1}{RT} \int_{p^0(T, n_1, \dots, n_c)}^{p(T, n_1, \dots, n_c)} (v_{\gamma} - v_{\gamma}^*) dp. \quad (12.17)$$

Однако согласно (11.54) имеем:

$$v_{\gamma}^* = RT/p. \quad (12.18)$$

Объединяя (12.17) и (12.18), получим:

$$\log f_{\gamma} = (1/RT) \int_{p^0}^p v_{\gamma} dp - \log(p/p^0). \quad (12.19)$$

Объемы  $v_{\gamma}$  являются функциями давления  $p$ , и их можно вычислить из уравнения состояния для смеси. Подробное вычисление приведено в гл. 15.

#### 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФУГИТИВНОСТИ

Функцию  $\xi\gamma^*(p, T)$  для идеального газа можно разложить на функцию от  $T$  и функцию от  $T$  и  $p$ . Имеем [см. (11.71), (11.75)–(11.77)]:

$$\xi\gamma^*(p, T) = \eta\gamma^*(T) + R T \log p. \quad (12.20)$$

Тогда формула (12.1) приобретает вид:

$$\mu\gamma^* = \eta\gamma^*(T) + R T \log(pN\gamma), \quad (12.21)$$

или [см. (11.77)]

$$\mu\gamma^* = \eta\gamma^*(T) + R T \log p\gamma. \quad (12.22)$$

В случае смеси реальных газов вместо (12.22) следует записать:

$$\mu\gamma = \eta\gamma^*(T) + R T \log \varphi\gamma. \quad (12.23)$$

Функция  $\eta\gamma^*(T)$  имеет такой же вид, как и в случае идеальных газов, а  $\varphi\gamma$  называется фугитивностью составляющей  $\gamma$ . Эта величина по своей физико-химической природе является исправленным парциальным давлением. Из (12.2) (12.20) и (12.23) имеем:

$$\varphi\gamma = pN\gamma f\gamma = p\gamma f\gamma. \quad (12.24)$$

Легко найти, что [см. (12.14)–(12.16)]

$$(\partial \log \varphi\gamma / \partial T)_{pn} = -(h\gamma - h\gamma^*)/RT^2; \quad (12.25)$$

$$(\partial \log \varphi\gamma / \partial p)_{Tn} = v\gamma/RT; \quad (12.26)$$

$$(\partial \log \varphi\gamma / \partial n_i)_{pT} = \mu\gamma i/RT \quad (i = 1, 2, \dots, c). \quad (12.27)$$

Формула (12.24) показывает, что в случае идеальных газов фугитивность составляющей  $\gamma$  совпадает с ее парциальными давлениями. Понятие фугитивности, определяемое до сих пор для газов, можно применить к любым системам. Функция  $\eta\gamma^*(T)$  в формуле (12.23) для составляющей  $\gamma$  в конденсированном состоянии всегда будет иметь то же значение, что и для составляющей  $\gamma$  в парообразном состоянии, если, конечно, рассматриваемая составляющая  $\gamma$  имеет одну и ту же молекулярную массу в паре и в конденсированной фазе.

Рассмотрим, например, чистое твердое тело в присутствии собственного пара. Химические потенциалы вещества в фазах 1 и 2 соответственно можно представить в виде:

$$\mu^1 = \eta^*(T) + R T \log \varphi^1; \quad (12.28)$$

$$\mu^2 = \eta^*(T) + R T \log \varphi^2. \quad (12.28')$$

Сродство, соответствующее переходу из фазы 1 в фазу 2, равно:

$$A = \mu^1 - \mu^2 = R T \log \varphi^1 / \varphi^2 . \quad (12.29)$$

Для истинного равновесия сродство равно нулю и фугтивности для двух состояний данного вещества одинаковы:  $\varphi^1 = \varphi^2$ . (12.29')

Формулы (12.25) — (12.27) являются общими, и их можно применять к любой фазе.

## 5. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ И СРОДСТВО В СЛУЧАЕ РЕАЛЬНОЙ ЗАКРЫТОЙ СИСТЕМЫ

В соответствии с (5.40) и (12.2) имеем:

$$G = \sum_{\gamma} n_{\gamma} \mu_{\gamma} = \sum_{\gamma} n_{\gamma} [\zeta_{\gamma}^*(p, T) + R T \log (N_{\gamma} f_{\gamma})] , \quad (12.30)$$

или, обозначив через  $G^*$  термодинамический потенциал идеальной системы сравнения, можно записать:

$$G = G^* + R T \sum_{\gamma} n_{\gamma} \log f_{\gamma} . \quad (12.31)$$

Как следствие (4.42) имеем:

$$-(\partial G / \partial T)_{p\xi} = S = S^* - R \sum_{\gamma} n_{\gamma} \log f_{\gamma} - \\ - RT \sum_{\gamma} n_{\gamma} (\partial \log f_{\gamma} / \partial T)_{p\xi} ; \quad (12.32)$$

$$(\partial G / \partial T)_{T\xi} = V = V^* + RT \sum_{\gamma} n_{\gamma} (\partial \log f_{\gamma} / \partial p)_{T\xi} \quad (12.33)$$

$$-(\partial G / \partial \xi)_{pT} = A = A^* - R T \sum_{\gamma} v_{\gamma} \log f_{\gamma} . \quad (12.34)$$

Учитывая (12.11), можно также записать:

$$-\left[ \frac{\partial (G/T)}{\partial T} \right]_{p\xi} = \frac{H}{T^2} = \frac{H^*}{T^2} - R \sum_{\gamma} n_{\gamma} \left( \frac{\partial \log f_{\gamma}}{\partial T} \right)_{p\xi} . \quad (12.35)$$

В соответствии с (5.61) имеем:

$$A = - \sum_{\gamma} v_{\gamma} \mu_{\gamma} = - \sum_{\gamma} v_{\gamma} [\zeta_{\gamma}^*(p, T) + R T \log (N_{\gamma} f_{\gamma})] , \quad (12.36)$$

или, обозначая через  $A^*$  сродство идеальной системы сравнения<sup>1</sup>, получаем формулу

$$A = A^* - R T \sum_{\gamma} v_{\gamma} \log f_{\gamma}, \quad (12.37)$$

которая идентична выражению (12.34). Формулы (7.7) и (12.37) дают:

$$-\left[ \frac{\partial(A/T)}{\partial T} \right]_{pT} = \frac{r_{pT}}{T^2} = \frac{r_{pT}^*}{T^2} + R \sum_{\gamma} v_{\gamma} \left( \frac{\partial \log f_{\gamma}}{\partial T} \right)_{pT}; \quad (12.38)$$

$$-\left[ \frac{\partial(A/T)}{\partial p} \right]_{T\xi} = \frac{\Delta_{pT}}{T} = \frac{\Delta_{pT}^*}{T} + R \sum_{\gamma} v_{\gamma} \left( \frac{\partial \log f_{\gamma}}{\partial p} \right)_{T\xi}; \quad (12.39)$$

$$-\left[ \frac{\partial(A/T)}{\partial \xi} \right]_{pT} = \frac{G_{pT}^*}{T} = \frac{G_{pT}^*}{T} + R \sum_{\gamma} v_{\gamma} \left( \frac{\partial \log f_{\gamma}}{\partial \xi} \right)_{pT}. \quad (12.40)$$

Функция  $G_{pT}^*$  для идеальной системы равна функции, рассчитанной по (11.113) и (11.114) для смеси идеальных газов. Запишем:

$$G_{pT}^* = \frac{R T}{2n} \sum_{\gamma} \sum_i n_{\gamma} n_i \left( \frac{v_{\gamma}}{n_{\gamma}} - \frac{v_i}{n_i} \right), \quad (\gamma, i = 1, 2, \dots, c). \quad (12.41)$$

Таким образом, имеем:

$$G_{pT}^* = R T \left[ \frac{1}{2n} \sum_{\gamma} \sum_i n_{\gamma} n_i \left( \frac{v_{\gamma}}{n_{\gamma}} - \frac{v_i}{n_i} \right)^2 + \sum_{\gamma} v_{\gamma} \left( \frac{\partial \log f_{\gamma}}{\partial \xi} \right)_{pT} \right]. \quad (12.42)$$

Из (12.37) и (12.42) получаем:

$$d(A/T) = d(A^*/T) - R \sum_{\gamma} v_{\gamma} d(\log f_{\gamma}), \quad (12.43)$$

где [см. (12.38)–(12.41)]

$$d(A^*/T) = -\frac{\Delta_{pT}^*}{T} dp - \frac{r_{pT}^*}{T} dT - \frac{R}{2n} \sum_{\gamma} \sum_i n_{\gamma} n_i \left( \frac{v_{\gamma}}{n_{\gamma}} - \frac{v_i}{n_i} \right)^2 d\xi. \quad (12.44)$$

## 6. ПОЛНАЯ ВАРИАЦИЯ СРОДСТВА В СЛУЧАЕ ЛЮБОЙ РЕАЛЬНОЙ СИСТЕМЫ

Вместо (12.43) можно записать:

$$\delta(A/T) = \delta(A^*/T) - R \sum_{\gamma} v_{\gamma} \delta(\log f_{\gamma}), \quad (12.45)$$

<sup>1</sup> См. также Van Lerberghe G. L'Affinité spécifique en fonction des fugacités. Comptes Rendus de L'Academie des Sciences de Paris, 1925, November 30-th, p. 851–853. Прил. авт.

где как следствие из (5.78) и (7.13)

$$\delta(A^*/T) = -(1/T) \sum_{\gamma} v_{\gamma} [v_{\gamma}^* \delta_p - (h_{\gamma}^*/T) \delta T + \sum_i \mu_{\gamma i} \delta n_i], \quad (12.46)$$

или при учете (12.9) и (12.10):

$$\begin{aligned} \delta(A^*/T) = & -(1/T) \sum_{\gamma} \{v_{\gamma} v_{\gamma}^* \delta_p - (v_{\gamma} h_{\gamma}^*/T) \delta T + \\ & + RT [(v_{\gamma}/n_{\gamma}) - (v/n)] \delta n_{\gamma}\}. \end{aligned} \quad (12.47)$$

## 7. РАЗВЕРНУТАЯ ФОРМА ВЫРАЖЕНИЯ.

ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА  $\mu_{\gamma}$

Формулы (5.48), (5.40) и (12.2) дают для любой системы (открытой или закрытой):

$$\delta \mu_{\gamma} = v_{\gamma} \delta p - s_{\gamma} \delta T + RT \sum [\partial \log(N_{\gamma} f_{\gamma})/\partial n_i]_{pT} \delta n_i. \quad (12.48)$$

Проведем интегрирование  $\delta \mu_{\gamma}$  в три этапа:

I. От  $T^0, p^0, n_1^0, \dots, n_c^0$  до  $T, p^0, n_1^0, \dots, n_c^0$ .

II. От  $T, p^0, n_1^0, \dots, n_c^0$  до  $T, p, n_1^0, \dots, n_c^0$ .

III. От  $T, p, n_1^0, \dots, n_c^0$  до  $T, p, n_1, \dots, n_c$ .

Получаем:

$$\begin{aligned} \mu_{\gamma}(T, p, n_1, \dots, n_c) = & \mu_{\gamma}(T^0, p^0, n_1^0, \dots, n_c^0) - \\ & - \int_{T^0}^T s_{\gamma}(T, p^0, n_1^0, \dots, n_c^0) \delta T + \int_{p^0}^p v_{\gamma}(T, p, n_1^0, \dots, n_c^0) \delta p + \\ & + RT \int_{n_1^0, \dots, n_c^0(pT)}^{n_1, \dots, n_c(pT)} \sum_i [\partial \log(N_{\gamma} f_{\gamma})/\partial n_i]_{pT} \delta n_i, \end{aligned} \quad (12.49)$$

или, учитывая, что последнее подынтегральное выражение есть полный дифференциал при постоянных  $p$  и  $T$ , имеем:

$$\begin{aligned} \mu_{\gamma} = & \mu_{\gamma}^0 - \int_{T^0}^T s_{\gamma}(T, p^0, n_1^0, \dots, n_c^0) \delta T + \\ & + \int_{p^0}^p v_{\gamma}(T, p, n_1^0, \dots, n_c^0) \delta p + RT \log(N_{\gamma} f_{\gamma}/N_{\gamma}^0 f_{\gamma}^0), \end{aligned} \quad (12.50)$$

где  $\mu_{\gamma}^0 \equiv \mu_{\gamma}(T^0, p^0, n_1^0, \dots, n_c^0)$ ; (12.51)

$f_{\gamma}^0$  — функция от  $T, p, n_1^0, \dots, n_c^0$ , тогда как  $f_{\gamma}$  — та же функция от  $T, p, n_1, \dots, n_c$ . В результате имеем тождество:

$$f_{\gamma}^0 \equiv f_{\gamma}(T, p, n_1^0, \dots, n_c^0). \quad (12.52)$$

Сравнивая (12.2) и (12.50), находим:

$$\zeta^*(p, T) = \mu_1^0 - \int_{T^0}^T s_\gamma(T, p^0, n_1^0, \dots, n_c^0) \delta T + \\ + \int_{p^0}^p v_\gamma(T, p, n_1^0, \dots, n_c^0) \delta p - R T \log (N_1^0 f_1^0). \quad (12.53)$$

В общем случае удобно выбрать начальный состав  $n_1^0, \dots, n_c^0$  так, чтобы выполнялось условие

$$f_\gamma(T, p, n_1^0, \dots, n_c^0) = 1. \quad (12.54)$$

Формулы (5.49) и (5.52) дают возможность записать (12.48) в следующем виде<sup>1</sup>:

$$\delta(\mu_1/T) = (v_\gamma/T) \delta p - (h_\gamma/T^2) \delta T + \\ + R \sum_i [\partial \log (N_f f_\gamma)/\partial n_i]_{pT} \delta n_i. \quad (12.55)$$

Вместо уравнения (12.50) теперь можно записать:

$$\frac{\mu_1}{T} = \frac{\mu_1^0}{T^0} - \int_{T^0}^T \frac{h_\gamma(T, p^0, n_1^0, \dots, n_c^0)}{T^2} \delta T + \frac{1}{T} \times \\ \times \int_{p^0}^p v_\gamma(T, p, n_1^0, \dots, n_c^0) \delta p + R \log \frac{N_1^0 f_1^0}{N_1^0 f_1^0}. \quad (12.56)$$

## Г л а в а 13

### ОБЩАЯ СТРОГАЯ ФОРМА ЗАПИСИ ПРИНЦИПА ЛЕ ШАТЕЛЬЕ — БРАУНА<sup>2</sup>. ТЕОРЕМЫ МОДЕРАЦИИ

#### 1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Сравнивая в определенный момент времени  $t$  две системы, для характеристики их состояния используют следующие значения переменных: 1)  $p, T, n_1, \dots, n_c$ ; 2)  $p + \delta p, T + \delta T, (n_1 + \delta n_1), \dots, (n_c + \delta n_c)$ . Если в момент време-

<sup>1</sup> Формулы (12.48) и (12.55) были получены ранее в следующих работах: *De Donder Th. L'Affinité*, part 2. Paris: Gauthier-Villars, 1931, see p. 9, формулы (38) и (38'). Прим. авт.

<sup>2</sup> Ле Шателье в 1884 г. сформулировал принцип смещения равновесия, суть которого сводится к тому, что система, находящаяся в равновесии, реагирует на внешнее воздействие так, чтобы уменьшить его. В 1887 г. Браун, опираясь на условия устойчивости равновесия,

ни  $t$  сродство системы 1 равно  $A$ , то для системы 2 оно составит  $A + \delta A$ , где  $\delta A$  в соответствии с (5.79) определяется выражением:

$$\delta A = -\Delta_{pT} \delta p + [(A - r_{pT})/T] \delta T + \sum_i (\partial A / \partial n_i) \delta n_i. \quad (13.1)$$

Предположим, что в момент времени  $t$  система 1 находится в состоянии стабильного равновесия, а в системе 2 равновесие не достигнуто. Тогда для систем 1 и 2 соответственно имеем:

$$A_1 = A = 0; \quad (13.2)$$

$$A_2 = A + \delta A = \delta A. \quad (13.3)$$

Таким образом, формула (13.1) принимает вид:

$$A_2 = \delta A = -\Delta_{pT} \delta p - (r_{pT}/T) \delta T + \sum_i (\partial A / \partial n_i)_{pT} \delta n_i. \quad (13.4)$$

Так как система 1 находится в равновесии, то для нее скорость изменения состояния в момент времени  $t$  будет равна нулю:-

$$\vec{v}_1 = (d\xi/dt)_1 = 0. \quad (13.5)$$

Для системы 2 в момент времени  $t$  скорость изменения состояния составит:

$$\vec{v}_2 = (d\xi/dt)_2. \quad (13.6)$$

Знак ее в ряде частных случаев следует определить. Для этой цели можно использовать фундаментальное соотношение (4.22), которое в данном случае сводится к неравенству:

$$A [d\xi(t)/dt] > 0. \quad (13.7)$$

попытался дать более строгое обоснование указанного положения. С тех пор в специальной литературе оно фигурирует под названием принципа Ле Шателье — Брауна, или просто принципа Ле Шателье. Однако рассмотрение процессов, протекающих при участии так называемых вторичных сил, т. е. сил, возникающих под действием первоначально воздействующих на систему сил, впервые в наиболее общей и строгой форме проведено Гиббсом. Из этого следует, что указанный принцип следует называть принципом Гиббса — Ле Шателье (См. Глазов В. М. Основы физической химии. М.: Высшая школа, 1981, с. 226; Глазов В. М., Павлова Л. М. Химическая термодинамика. М.: Металлургия, 1981, с. 51—52). Прим. ред.

Произведение  $A[d\xi(t)/dt]$  выше было названо тепловой мощностью системы<sup>1</sup>. Применяя формулу (13.7) к системе 2, с помощью (13.3) получаем:

$$A_2 \vec{v}_2 = \delta A (d\xi/dt)_2 > 0. \quad (13.8)$$

Мы рассматриваем неравенство (13.8) как общую корректную форму принципа Ле Шателье — Брауна<sup>1</sup>.

## 2. ТЕОРЕМА МОДЕРАЦИИ СРОДСТВА

Из формулы (7.49) выводим:

$$\frac{d\xi}{dt} = -\frac{\Delta_{pT}}{G_{pT}^*} \frac{dp}{dt} + \frac{A - r_{pT}}{TG_{pT}^*} \frac{dT}{dt} - \frac{1}{G_{pT}^*} \frac{dA}{dt}. \quad (13.9)$$

Подставляя  $d\xi/dt$  из (13.9) в (13.8) при учете (13.3) и пренебрегая величиной  $\delta A$ , которая мала по сравнению с  $r_{pT}$ , получаем:

$$\delta A \left[ \frac{\Delta_{pT}}{G_{pT}^*} \frac{dp}{dt} + \frac{r_{pT}}{TG_{pT}^*} \frac{dT}{dt} + \frac{1}{G_{pT}^*} \frac{dA}{dt} \right]_2 < 0. \quad (13.10)$$

В частном случае, когда  $dp/dt$  и  $dT/dt$  равны нулю, имеем:

$$\frac{1}{G_{pT}^*} \delta A (dA/dt)_{pT, 2} < 0. \quad (13.11)$$

Так как система 1 находится в состоянии стабильного равновесия, величина  $G_{pT}^*$  является положительной и поэтому соотношение (13.3) позволяет нам заменить выражение (13.11) следующим неравенством, относящимся к системе 2:

$$(\delta A) (dA/dt)_{pT} < 0. \quad (13.12)$$

Это и есть теорема модерации сродства, из которой следует, что изменение сродства равновесной системы ( $A = 0$ ) при внешнем воздействии на величину  $\delta A$  приводит к возникновению реакции, сродство которой противоположно по знаку возмущению  $\delta A$ <sup>2</sup>.

<sup>1</sup> См. сноску к гл. 4, п. 3. *Прим. ред.*

<sup>2</sup> Теорема модерации сродства и нижеследующие теоремы модерации мольных долей, масс, температуры и давления наглядно и строго позволяют определить направление течения химических процессов при соответствующих возмущениях указанных величин. Поэтому И. Пригожин и Р. Дефэ считают логичным обсуждать возникающие в системе процессы при различных воздействиях в терминах соответствующей

### 3. ТЕОРЕМА МОДЕРАЦИИ МОЛЬНЫХ ДОЛЕЙ

Рассмотрим частный случай, когда в момент времени  $t$  система 2 идентична системе 1, за исключением того, что число молей  $i$ -той составляющей в системе 2 равно  $n_i + \delta n_i$ , а в системе 1 оно равно  $n_i$ . Формула (13.4) при этом принимает вид:

$$\delta A = (\partial A / \partial n_i)_{pT} \delta n_i, \quad (13.13)$$

или, учитывая (5.63), имеем:

$$\delta A = - \sum_{\gamma} v_{\gamma} (\partial \mu_{\gamma} / \partial n_i) \delta n_i. \quad (13.14)$$

Предположим, что рассматриваемая система является идеальной и однофазной. Химические потенциалы  $\mu_{\gamma}$  в таком случае можно представить в виде:

$$\mu_{\gamma} = \zeta_{\gamma}^* + RT \log N_{\gamma}, \quad (13.15)$$

где  $\zeta_{\gamma}^*$  является функцией только  $p$  и  $T$ . Легко убедиться, что

$$(\partial \mu_{\gamma} / \partial n_i)_{pT} = -RT/n \quad (\gamma \neq 1), \quad (13.16)$$

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial n_i} \right)_{pT} = RT \left( \frac{1}{n_i} - \frac{1}{n} \right). \quad (13.17)$$

Из (13.3), (13.4), (13.16) и (13.17) выводим:

$$A_2 = RT \left( \frac{v}{n} - \frac{v_i}{n_i} \right) \delta n_i. \quad (13.18)$$

Установим соотношение между скоростью реакции  $d\xi/dt$  и скоростью изменения мольных долей  $dN_i/dt$ . Имеем:

$$\frac{dN_i}{dt} = \frac{dN_i}{d\xi} \frac{d\xi}{dt}. \quad (13.19)$$

Однако на основании (1.3') можем записать:

$$N_i = n_i/n = (n^0_i + v_i \xi) / (n^0 + v \xi). \quad (13.20)$$

Таким образом, приходим к выражению:

$$\frac{dN_i}{dt} = \frac{v_i n - v n_i}{n^2} \frac{d\xi}{dt}. \quad (13.21)$$

теоремы модерации, которая дает однозначный ответ. В этом смысле полученное Т. Де Донде неравенство (13.8), по мнению И. Пригожина и Р. Дефэя, можно рассматривать как корректную и наиболее общую формулировку принципа Гиббса — Ле Шателье. (См. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966, с. 260.) Прим. ред.

Рассмотрим два случая:

I.  $\gamma_i n - \nu n_i = 0$ . (13.22)

В этом случае, как видно из (13.18) и (13.21),  $A_2$  и  $\partial N_i / dt$  равны нулю. Таким образом, система 2 находится в равновесии.

II.  $\gamma_i n - \nu n_i \neq 0$ . (13.23)

Рассмотрение выражений (13.8), (13.18) и (13.21) позволяет заключить, что

$$(\partial N_i / dt)_2 (\delta n_i)_2 < 0. \quad (13.24)$$

В итоге получена теорема модерации мольных долей, выведенная ранее в работах Ле Шателье<sup>1</sup> и Этьенна<sup>2</sup>. Отметим, что приращение  $i$ -той составляющей (положительное или отрицательное) приводит к приращению  $\delta N_i$  такого же знака. Следовательно, для системы 2 можно записать формулу

$$(\delta N_i)_{PT} (dN_i / dt) < 0, \quad (13.25)$$

которая содержит только мольные доли  $N_i$ .

#### 4. ТЕОРЕМА МОДЕРАЦИИ МАСС

Предыдущая теорема показывает, что в идеальной системе приращения  $\delta n_i$   $i$ -той составляющей при постоянных  $p$  и  $T$  приводят к химической реакции, которая вызывает уменьшение мольной доли этой составляющей. Это вовсе не означает, что число молей  $n_i$  в этой реакции уменьшилось. Уменьшается только отношение  $n_i/n$ . Рассмотрим влияние приращения  $\delta n_i$   $i$ -той составляющей при постоянных  $V$  и  $T$ . Ограничимся случаем смеси идеальных газов. Рассмотрим средство  $A$  как функцию  $V, T, n_1, \dots, n_c$ .

Вместо (13.13) можем записать:

$$\delta A = (\partial A / \partial n_i)_{VT} \delta n_i. \quad (13.26)$$

Из (11.95) и (11.96) следует, что

$$A = R T \log [K(T) (R T)^{-\nu} V^\nu / n_1^{\nu_1} n_2^{\nu_2} \dots n_c^{\nu_c}]. \quad (13.27)$$

Из (13.3), (13.26) и (13.27) получаем:

$$A_2 = -R T \delta (\log n_i^\nu) = -R T \nu_i \delta n_i / n_i. \quad (13.28)$$

Из (13.8) и (13.28) находим:

$$\nu_i (d\xi / dt)_2 \delta n_i < 0. \quad (13.29)$$

Вместе с тем имеется соотношение:

$$(d\xi / dt)_2 = [(1/\nu_i) (dn_i / dt)]_2. \quad (13.30)$$

<sup>1</sup> Le Chatelier H. Comptes Rendus de l'Academie des Sciences de Paris, 1933, v. 196, p. 1756. Прим. авт.

<sup>2</sup> Etienne R. Comptes Rendus de l'Academie des Sciences de Paris, 1933, v. 196, p. 1887. Прим. авт.

Тогда (13.29) можно записать в виде:

$$(\delta n_i)_{VT} (\partial n_i / \partial t) < 0. \quad (13.31)$$

Очевидно, что в момент времени  $t$  в системе 2, не находящейся в равновесии,  $(dn_i)_2$  имеет знак, противоположный возмущению  $(\delta n_i)_2$ . Следовательно, имеет место модерация возмущения  $(\delta n_i)_2$ .

Приложение. Формула (13.28) показывает, что

$$(1/\gamma_i) (\partial A / \partial n_i)_{VT} < 0. \quad (13.32)$$

Можно допустить, что это неравенство имеет общий характер, т. е. данную теорему можно распространить на все системы, находящиеся в стабильном  $(V, T)$ -равновесии.

## 5. ТЕОРЕМА МОДЕРАЦИИ ТЕМПЕРАТУРЫ

Рассмотрим частный случай, когда система 2 идентична системе 1 в отношении давления  $p$  и чисел молей  $n_1, \dots, n_c$ , но отличается по температуре. Предположим, что температура в системе 1 равна  $T$ , а в системе 2 она составляет  $T + \delta T$ .

Формула (13.4) дает:

$$A_2 = \delta A = - (r_{pT}/T) \delta T. \quad (13.33)$$

Из (13.8) и (13.33) получаем:

$$r_{pT} \delta T (d\xi/dt)_2 < 0. \quad (13.34)$$

Таким образом, каков бы ни был тип реакции, скорость реакции в момент времени  $t$  в системе 2 имеет знак, противоположный знаку произведения  $r_{pT} \cdot \delta T$ .

В общем виде имеем [см. (2.22), (4.73)]:

$$\left( \frac{d\xi}{dt} \right) = \frac{1}{r_{pT}} \left[ - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p\xi} \frac{dp}{dt} + C_{p\xi} \frac{dT}{dt} - \frac{dQ}{dt} \right]. \quad (13.35)$$

Предположим, что система 2 термически изолирована. Тогда скорость  $(d\xi/dt)_2$  характеризует реакцию, протекающую в адиабатических условиях. Помимо этого, предположим также, что она проходит при постоянном давлении. Тогда запишем:

$$(d\xi/dt)_2 = (C_{p\xi}/r_{pT}) (dT/dt). \quad (13.36)$$

На основании соотношения (13.34) и с учетом того, что величина  $C_{p\xi}$  всегда положительная, будем иметь:

$$(\delta T)_{p,n} (dT/dt)_p, \text{адиабата} < 0. \quad (13.37)$$

Таким образом, изменение температуры  $dT$ , происходящее в результате реакции, имеет знак, противоположный знаку возмущения  $\delta T$ . Это и есть теорема модерации температуры.

## 6. ТЕОРЕМА МОДЕРАЦИИ ДАВЛЕНИЯ

Рассмотрим частный случай, когда система 2 идентична системе 1 в отношении температуры  $T$  и чисел молей  $n_1, \dots, n_c$ , но отличается по давлению или объему.

Предположим также, что объем равен  $V$  в системе 1 и  $V + \delta V$  в системе 2, а давление равно  $p$  в системе 1 и  $p + \delta p$  в системе 2. Формулы (7.33) и (13.1) дают возможность записать:

$$A_2 = \delta A = \Delta_{VT}(\delta V)_{Tn} = -\Delta_{pT}(\delta p)_{Tn}. \quad (13.38)$$

Из (13.8) и (13.38) получаем:

$$\Delta_{VT}(\delta V)_{Tn}(d\xi/dt)_2 > 0; \quad (13.39)$$

$$\Delta_{pT}(\delta p)_{Tn}(d\xi/dt)_2 < 0. \quad (13.40)$$

Таким образом, каков бы ни был тип реакции, скорость реакции в момент времени  $t$  в системе 2 будет иметь знак такой же, как и произведение  $\Delta_{VT}(\delta V)_{Tn}$ , и противоположный знаку произведения  $\Delta_{pT}(\delta p)_{Tn}$ .

Формулы (13.39) и (13.40) можно записать в виде:

$$(\partial p/\partial \xi)_{VT}(d\xi/dt)_2(\delta V)_{Tn} > 0; \quad (13.41)$$

$$(\partial V/\partial \xi)_{pT}(d\xi/dt)_2(\delta p)_{Tn} < 0. \quad (13.42)$$

Если реакция протекает при постоянных  $V$  и  $T$ , то (13.41) дает:

$$(\partial p/\partial t)_{VT}(\delta V)_{Tn} > 0. \quad (13.43)$$

Но  $(\delta V)_{Tn}$  соответствует  $(\delta p)_{Tn}$  с противоположным знаком. Следовательно, неравенство (13.43) можно также представить в следующем виде:

$$(\delta p)_{Tn}(dp/dt)_{VT} < 0. \quad (13.44)$$

Это и есть теорема модерации давления.

Легко проверить для идеальных газов, что  $(\delta V)_{Tn}$  и  $(\delta p)_{Tn}$  имеют противоположные знаки, так как

$$(\delta V)_{Tn} = -nR T (\delta p)_{Tn}/p^2. \quad (13.45)$$

Если, наоборот, реакция происходит при постоянных  $p$  и  $T$ , то, используя неравенство (13.42), можно записать:

$$(dV/dt)_{pT} (\delta p)_{Tn} < 0, \quad (13.46)$$

$$\text{или } (\delta V)_{Tn} (dV/dt)_{pT} > 0 \quad (13.47)$$

Это неравенство не является теоремой модерации. Тем не менее модерация объема может иметь место, если реакция протекает в изотермических и адиабатических условиях<sup>1</sup>. Рассмотренные примеры достаточно наглядно показали возможность использования общего математического выражения принципа Ле Шателье—Брауна. Неравенство

$$\vec{Av} > 0 \quad (13.48)$$

во всех случаях дает точный знак скорости реакции, возникающей в результате возмущения. Оно также однозначно определяет условия, при которых реакция может привести к модерации этого возмущения.

## Глава 14

### РАССМОТРЕНИЕ ПЕРЕХОДА КАКОЙ-ЛИБО СОСТАВЛЯЮЩЕЙ ИЗ ОДНОЙ ФАЗЫ В ДРУГУЮ. СРОДСТВО, РАВНОВЕСИЕ, СДВИГИ РАВНОВЕСИЯ<sup>2</sup>

#### 1. ПЕРЕХОД КАКОЙ-ЛИБО СОСТАВЛЯЮЩЕЙ ИЗ ОДНОЙ ФАЗЫ В ДРУГУЮ. СРОДСТВО И УСЛОВИЯ РАВНОВЕСИЯ

Рассмотрим двухфазную систему. Составляющая 1 содержится в обеих фазах, которые, кроме того, могут содержать некоторые количества инертных составляющих

<sup>1</sup> Van Rysselberghe P. Le Principe de Le Chatelier-Braun et les Theoremes de Moderation. Academie Royale de Belgique. Bulletins de la Classe des Sciences, 5-th ser., 1935 (December), v. 21, p. 1042—1046.  
*Прим. авт.*

<sup>2</sup> В главах 14 и 15 Т. Де Донде показывает возможность использования функции сродства для анализа смещения равновесия в гетерогенных системах. Возможность использования функции сродства для этой цели на основе метода Де Донде была развита в работе И. Пригожина и Р. Дефэя (Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966, с. 261—280). Наряду с таким подходом принцип смещения равновесия в гетерогенной системе рассматривается на основе методологии, развитой Гиббсом. В наиболее общей форме этот принцип представлен дифференциальным уравнением Ван-дер-Ваальса в форме, данной А. В. Сторонкиным (см. Сторонкин А. В. Термодинамика гетерогенных равновесий. Ч. 1 и 2. Л.: Изд-во ЛГУ, 1967, с. 145—151).

Анализ показывает, что оба подхода к решению этого вопроса приводят к адекватным результатам (см. Глазов В. М., Павлова Л. М.—

(последний термин употребляется в том смысле, который ему был придан в гл. 1). Для единственной химической реакции, которая здесь рассматривается, можно записать:

$$dn^1_1/-1 = dn^2_1/1 = d\xi. \quad (14.1)$$

Таким образом, имеем  $v_1^1 = -1$ ,  $v_1^2 = 1$ . Все остальные  $v_y^1$ s тождественно равны нулю. Для определенного состояния системы, характеризуемого переменными  $p$ ,  $T$ ,  $n_1^1, \dots, n_c^2$ , в соответствии с (5.61) сродство определяется следующим выражением:

$$A = \mu_1^1(p, T; n_1^1, \dots, n_c^1) - \mu_1^2(p, T; n_1^2, \dots, n_c^2), \quad (14.2)$$

где [см. (12.2)]

$$\mu_1^1 = \zeta_1^{*1}(p, T) + RT \log(N_1^1 f_1^1); \quad (14.3)$$

$$\mu_1^2 = \zeta_1^{*2}(p, T) + RT \log(N_1^2 f_1^2), \quad (14.4)$$

а  $\zeta_1^{*1}$  и  $\zeta_1^{*2}$  даются соотношениями типа (12.53). Таким образом, сродство  $A$  можно записать в виде:

$$A = \zeta_1^{*1} - \zeta_1^{*2} + RT \log(N_1^1 f_1^1 / N_1^2 f_1^2). \quad (14.5)$$

Рассмотрим состояние истинного равновесия, когда  $A = 0$ , или

$$\mu_1^1 = \mu_1^2, \quad (14.6)$$

$$\text{или } \log(N_1^1 f_1^1 / N_1^2 f_1^2) = (\zeta_1^{*2} - \zeta_1^{*1}) / RT. \quad (14.6')$$

Обозначим:

$$\log K(p, T) \equiv (\zeta_1^{*2} - \zeta_1^{*1}) / RT. \quad (14.7)$$

Подставляя (14.7) в (14.6), будем иметь условия истинного равновесия:

$$N_1^1 f_1^1 / N_1^2 f_1^2 = K(p, T). \quad (14.8)$$

Явную форму выражения  $K(p, T)$  легко получить при помощи (12.53).

ДАН СССР, 1978, т. 240, № 1, с. 104—107; ЖФХ, 1981, т. 55, № 6, с. 1442—1447; Химическая термодинамика и фазовые равновесия. М.: Металлургия, 1981, с. 58—65). Последнее обстоятельство свидетельствует о том, что между открытыми и закрытыми системами в термодинамическом отношении нет принципиальных различий. Они различаются лишь в отношении возможностей изменения своих составов, которые для открытых и закрытых систем подчинены различным условиям материальной изоляции (см. Сторонкин А. В.—Вестник ЛГУ, 1956, № 16, с. 74—84). Прим. ред.

## 2. ПЕРЕХОД КАКОЙ-ЛИБО СОСТАВЛЯЮЩЕЙ ИЗ ОДНОЙ ФАЗЫ В ДРУГУЮ. СДВИГИ РАВНОВЕСИЯ

Сравним в некоторый момент времени  $t$  две двухфазные системы состояния, которые характеризуются соответствующими значениями переменных: система 1:  $p$ ,  $T$ ,  $n_1^1, \dots, n_c^2$ ; система 2:  $p + \delta p$ ,  $T + \delta T$ ,  $n_1^1 + \delta n_1^1, \dots, n_c^2 + \delta n_c^2$ . Если в момент времени  $t$  в системе 1 сродство равно  $A$ , то в системе 2 оно составит  $A + \delta A$ . Следовательно, принимая во внимание выражения (5.79) и (14.1), можно записать:

$$\begin{aligned} \left( \frac{A}{T} \right) = & -\frac{\Delta_{pT}}{T} \delta p - \frac{r_{pT}}{T^2} \delta T + \frac{1}{T} \sum_i \left( \frac{\partial \mu_1^1}{\partial n_i^1} \right)_{pT} \delta n_i^1 - \\ & - \frac{1}{T} \sum_i \left( \frac{\partial \mu_1^2}{\partial n_i^2} \right)_{pT} \delta n_i^2. \end{aligned} \quad (14.9)$$

Рассмотрим теперь сдвиги истинного равновесия. Обе системы 1 и 2 находятся в состоянии истинного равновесия. В этом случае  $A=0$  и  $\delta A=0$ . Такие сдвиги равновесия должны удовлетворять следующему условию:

$$\begin{aligned} \Delta_{pT} \delta p + \frac{r_{pT}}{T} \delta T - \sum_i \left( \frac{\partial \mu_1^1}{\partial n_i^1} \right)_{pT} \delta n_i^1 + \\ + \sum_i \left( \frac{\partial \mu_1^2}{\partial n_i^2} \right)_{pT} \delta n_i^2 = 0. \end{aligned} \quad (14.10)$$

Чтобы упростить наши рассуждения, предположим, что  $\delta n_1^1$  и  $\delta n_1^2$  инертных составляющих равны нулю. Тогда формула (14.10) примет вид:

$$\Delta_{pT} \delta p + \frac{r_{pT}}{T} \delta T - \left( \frac{\partial \mu_1^1}{\partial n_1^1} \right)_{pT} \delta n_1^1 - \left( \frac{\partial \mu_1^2}{\partial n_1^2} \right)_{pT} \delta n_1^2 = 0, \quad (14.11)$$

или при учете (14.3) и (14.4) будем иметь:

$$\begin{aligned} \Delta_{pT} \delta p + \frac{r_{pT}}{T} \delta T - R T \left\{ \left[ \frac{\partial \log(N_1^1 f_1^1)}{\partial n_1^1} \right]_{pT} \delta n_1^1 - \right. \\ \left. - \left[ \frac{\partial \log(N_1^2 f_1^2)}{\partial n_1^2} \right]_{pT} \delta n_1^2 \right\} = 0. \end{aligned} \quad (14.12)$$

Так как в рассматриваемом случае  $v_1^1 = -1$  и  $v_1^2 = 1$ , имеем [см. (5.70), (5.71)]:

$$\Delta_{pT} = v_1^2 - v_1^1; \quad (14.13) \quad r_{pT} = h_1^1 - h_1^2. \quad (14.14)$$

Если  $A=0$  и  $\delta A=0$  и если два из четырех приращений  $\delta p$ ,  $\delta T$ ,  $\delta n_1^1$  и  $\delta n_1^2$  равны нулю, то, очевидно:

$$(\delta p / \delta T)_{n_1^1 n_1^2} = - r_{pT} / T \Delta_{pT} \text{ (уравнение)}$$

$$\text{Клапейрона—Клаузиуса);} \quad (14.15)$$

$$(\delta p / \delta n_1^1)_{T n_1^2} = (R T / \Delta_{pT}) [\partial \log (N_1^1 f_1^1) / \partial n_1^1]_{pT}; \quad (14.16)$$

$$(\delta p / \delta n_1^2)_{T n_1^1} = - (R T / \Delta_{pT}) [\partial \log (N_1^2 f_1^2) / \partial n_1^2]_{pT}; \quad (14.17)$$

$$(\delta T / \delta n_1^1)_{p n_1^2} = (R T^2 / r_{pT}) [\partial \log (N_1^1 f_1^1) / \partial n_1^1]_{pT}; \quad (14.18)$$

$$(\delta T / \delta n_1^2)_{p n_1^1} = - (R T^2 / r_{pT}) [\partial \log (N_1^2 f_1^2) / \partial n_1^2]_{pT}; \quad (14.19)$$

$$\left( \frac{\delta n_1^1}{\delta n_1^2} \right)_{pT} = \frac{[\partial \log (N_1^2 f_1^2) / \partial n_1^1]_{pT}}{[\partial \log (N_1^1 f_1^1) / \partial n_1^2]_{pT}}. \quad (14.20)$$

Важно не забывать, что при выводе этих соотношений было принято, что  $A=0$  и  $\delta A=0$ . Напомним, что справедливы следующие соотношения:

$$\left( \frac{\partial \log N_1^1}{\partial n_1^1} \right)_{pT} = \frac{1}{n_1^1} - \frac{1}{n^1}; \quad (14.21)$$

$$\left( \frac{\partial \log N_1^2}{\partial n_1^2} \right)_{pT} = \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n^2}, \quad (14.22)$$

$$\text{где } n^1 = \sum_i n_i^1, \quad n^2 = \sum_i n_i^2. \quad (14.23)$$

В случае идеальной системы формулы (14.15)–(14.20) принимают вид:

$$\left( \frac{\delta p}{\delta T} \right)_{n_1^1 n_1^2} = - \frac{r_{pT}^*}{T \Delta_{pT}^*}; \quad (14.24)$$

$$\left( \frac{\delta p}{\delta n_1^1} \right)_{T n_1^2} = \frac{R T}{\Delta_{pT}^*} \left( \frac{1}{n_1^1} - \frac{1}{n^1} \right); \quad (14.25)$$

$$\left( \frac{\delta p}{\delta n_1^2} \right)_{T n_1^1} = - \frac{R T}{\Delta_{pT}^*} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n^2} \right); \quad (14.26)$$

$$\left( \frac{\delta T}{\delta n_1^1} \right)_{p n_1^2} = \frac{R T^2}{r_{pT}^*} \left( \frac{1}{n_1^1} - \frac{1}{n^1} \right); \quad (14.27)$$

$$\left( \frac{\delta T}{\delta n_1^2} \right)_{p n_1^1} = - \frac{R T^2}{r_{pT}^*} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n^2} \right); \quad (14.28)$$

$$\left( \frac{\delta n_1^1}{\delta n_1^2} \right)_{pT} = \frac{1/n_1^2 - 1/n^2}{1/n_1^1 - 1/n^1}. \quad (14.29)$$

Принимая во внимание, что числа молей инертных составляющих остаются постоянными, имеем:

$$\delta (\log N_1^1) = \left( \frac{1}{n_1^1} - \frac{1}{n^1} \right) \delta n_1^1; \quad (14.30)$$

$$\delta(\log N_1^2) = \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n^2} \right) \delta n_1^2. \quad (14.31)$$

Таким образом, (14.25)—(14.29) принимают вид:

$$(\delta p)_{Tn_1^2} = (R T / \Delta_{pT}^*) \delta(\log N_1^1); \quad (14.32)$$

$$(\delta p)_{Tn_1^1} = - (R T / \Delta_{pT}^*) \delta(\log N_1^2); \quad (14.33)$$

$$(\delta T)_{pn_1^2} = (R T^2 / r_{pT}^*) \delta(\log N_1^1); \quad (14.34)$$

$$(\delta T)_{pn_1^1} = - (R T^2 / r_{pT}^*) \delta(\log N_1^2); \quad (14.35)$$

$$\delta(\log N_1^1)_{pT} = \delta(\log N_1^2)_{pT}. \quad (14.36)$$

Формулы (14.16)—(14.20), относящиеся к реальным системам, преобразуются соответственно к виду:

$$(\delta p)_{Tn_1^2} = (R T / \Delta_{pT}) [\delta(\log N_1^1) + (\partial \log f_1^1 / \partial n_1^1)_{pT} \delta n_1^1]; \quad (14.37)$$

$$(\delta p)_{Tn_1^1} = - (R T / \Delta_{pT}) [\delta(\log N_1^2) + (\partial \log f_1^2 / \partial n_1^2)_{pT} \delta n_1^2]; \quad (14.38)$$

$$(\delta T)_{pn_1^2} = (R T^2 / r_{pT}) [\delta(\log N_1^1) + (\partial \log f_1^1 / \partial n_1^1)_{pT} \delta n_1^1]; \quad (14.39)$$

$$(\delta T)_{pn_1^1} = - (R T^2 / r_{pT}) [\delta(\log N_1^2) + (\partial \log f_1^2 / \partial n_1^2)_{pT} \delta n_1^2]; \quad (14.40)$$

$$\delta[\log(N_1^1 f_1^1)]_{pT} = \delta[\log(N_1^2 f_1^2)]_{pT}. \quad (14.41)$$

Не следует забывать, что эти формулы получены при условии  $A=0$ ,  $\delta A=0$  и что приращения  $\delta n_i^1$  и  $\delta n_i^2$  инертных составляющих принимались равными нулю.

### 3. ПРИМЕРЫ

I. Раствор, находящийся в истинном равновесии с паром растворителя. Допустим, что фаза 2 содержит только пар растворителя, который мы рассматриваем как идеальный газ. Кроме того, можно пренебречь значением  $v_1^1$  по сравнению с  $v_1^2$ . Таким образом, имеем:

$$N_1^2 = 1, f_1^2 = 1, v_1^2 = R T / p, \Delta_{pT} = R T / p. \quad (14.42)$$

Формула (14.37) принимает вид:

$$\delta p / p = \delta(\log N_1^1) + (\partial \log f_1^1 / \partial n_1^1)_{pT} \delta n_1^1. \quad (14.43)$$

При смещении равновесия, описываемого (14.43), давление  $p$  зависит только от числа молей  $n_1^1$  и наоборот. Действительно,  $T$ ,  $n_1^2$  и числа молей инертных составляющих в обеих фазах остаются постоянными, в то время как  $p$  и  $n_1^1$  связаны условием

$$A(p, n_1^1; T^0, n_2^{10} \dots n_c^{10}, n_1^{20} \dots n_c^{20}) = 0. \quad (14.44)$$

Производная  $(\partial \log f_1^1 / \partial n_1^1)$  является функцией переменных  $p$ ,  $T$ ,  $n_1^1, \dots, n_c^1$ . В ходе рассматриваемого смещения равновесия она является функцией только числа молей  $n_1^1$ , так как давление  $p$  в свою очередь зависит от  $n_1^1$ , а все другие переменные сохраняют постоянные значения. Интегрируя (14.43) от начального состояния  $(p^0, n_1^{10})$  до конечного  $(p, n_1^1)$ , получаем:

$$\int_{p^0}^p \delta p/p = \int_{N_1^{10}}^{N_1^1} \delta (\log N_1^1) + \int_{n_1^{10}}^{n_1^1} (\partial \log f_1^1 / \partial n_1^1)_{pT} \delta n_1^1 . \quad (14.45)$$

Пусть  $n_1^{10}$  стремится к бесконечности. В этом случае начальные состояния соответствуют чистому растворителю и  $N_1^{10}=1$ . Запишем:

$$\int_{p^0}^p \delta p/p = \int_1^{N_1^1} \delta (\log N_1^1) + \int_{\infty}^{n_1^1} (\partial \log f_1^1 / \partial n_1^1)_{pT} \delta n_1^1 . \quad (14.46)$$

Коэффициенты активности, соответствующие  $N_1^1=1$ , т. е. чистому растворителю, принимаем равными единице. Тогда на основании (14.46) имеем:

$$p/p^0 = N_1^1 f_1^1 . \quad (14.47)$$

В случае идеального раствора из (14.47) легко вывести закон Рауля:

$$(p^0 - p)/p^0 = 1 - N_1^1 = \sum N_s^1 , \quad (14.48)$$

где  $\sum N_s^1$  — сумма мольных долей всех растворенных веществ.

В качестве примера рассмотрим влияние температуры на давление пара  $p^0$  чистого растворителя. Используем формулу Клапейрона—Клаузиуса (14.15), которая получается здесь как следствие из (14.42):

$$\delta p^0/p^0 = -(r_{pT}/R T^2) \delta T . \quad (14.49)$$

Напомним, что

$$r_{pT} = h_1^1 - h_1^2 \quad (14.50)$$

и что фаза 1 является жидкостью, а фаза 2 — паром. Проинтегрируем (14.49) от первоначального  $[p^0(T^0), T^0]$  до конечного  $[p^0(T), T]$  состояния. Отметим, что в ходе смещения равновесия, описываемого (14.49),  $p^0$  зависит только от  $T$  и наоборот, так как эти две переменные связаны условием:

$$A(p^0, T) = 0 . \quad (14.51)$$

Таким образом, теплота реакции  $r_{pT}$  является функцией только температуры  $T$ , в связи с чем можно записать:

$$\log [p^0(T)/p^0(T^0)] = - \int_{T^0}^T (r_{pT}/R T^2) \delta T . \quad (14.52)$$

Для вычисления интеграла в правой части (14.52) можно использовать формулу Кирхгоффа (2.30), которая для чистого растворителя будет иметь вид:

$$(\partial r_{pT}/\partial T)_p = c^1_{p1} - c^2_{p1} . \quad (14.53)$$

Интегрируя (14.53) от  $T^0$  до  $T$  при постоянном давлении, получаем:

$$r_{pT}(p^0, T) - r_{pT}(p^0, T^0) = \int_{T^0}^T (c^1 p_1 - c^2 p_1) \delta T \quad (14.54)$$

и формула (14.52) принимает вид:

$$\log [p^0(T)/p^0(T^0)] = - \int_{T^0}^T \left\{ r_{pT}(p^0, T^0) + \int_{T^0}^T (c^1 p_1 - c^2 p_1) \delta T \right\} (\delta T / R T^2). \quad (14.55)$$

Интеграл в правой части (14.55) зависит только от  $T$ , так как  $p^0$  связано с  $T$  через (14.51).

II. Раствор в равновесии с твердым растворителем. Фаза 2 представляет собой только твердый растворитель. Тогда имеем:

$$N_1^2 = 1, f_1^2 = 1. \quad (14.56)$$

При постоянном давлении формулу (14.39) можно представить в виде:

$$(r_{pT}/R T^2) \delta T = \delta (\log N_1^1) + (\partial \log f_1^1 / \partial n_1^1)_{pT} \delta n_1^1, \quad (14.57)$$

где  $r_{pT}$  — теплота плавления. Интегрируя (14.57) от точки плавления чистого растворителя  $T^0$  до точки замерзания раствора  $T$  и от  $N_1^1 = 1$  до  $N_1^1$ , получаем:

$$\int_{T^0}^T \frac{r_{pT}}{R T^2} \delta T = \int_1^{N_1^1} \delta (\log N_1^1) + \int_{\infty}^{n_1^1} \left( \frac{\partial \log f_1^1}{\partial n_1^1} \right)_{pT} \delta n_1^1. \quad (14.58)$$

Коэффициент активности  $f_1^1$  чистого растворителя принимаем равным единице. Опять, применяя формулу Кирхгоффа (14.53), получаем:

$$\int_{T^0}^T \left[ r_{pT}^0 + \int_{T^0}^T (c_{p1}^1 - c_{p1}^2) \delta T \right] (\delta T / R T^2) = \log (N_1^1 f_1^1). \quad (14.59)$$

Для упрощения введем среднюю теплоту плавления в интервале температур ( $T^0 - T$ ). В этом случае (14.58) дает:

$$\bar{r}_{pT}/R(1/T - 1/T^0) = - \log (N_1^1 f_1^1). \quad (14.60)$$

Обозначим:

$$T^0 - T = \Delta T. \quad (14.61)$$

Если раствор разбавленный, то  $T$  мало и  $\Delta T$  практически равна  $T^0$ . При этом (14.60) принимает вид:

$$\Delta T = - \frac{RT^0}{\bar{r}_{pT}} \log (N_1^1 f_1^1). \quad (14.62)$$

Если  $N_1^1$  очень близко к единице, а раствор идеальный, то приближенное соотношение

$$\log N_1^1 = \log (1 - \sum N_s^1) \simeq - \sum N_s^1 \quad (14.63)$$

дает

$$\Delta T = \frac{RT^0}{\bar{r}_{pT}} \sum N_s^1, \quad (14.63')$$

где  $\Sigma N_s^1$  — сумма мольных долей растворенных веществ. Полученное выражение и есть известная формула Вант-Гоффа.

III. Растворимость газов. Фаза 1 — это раствор, насыщенный газом (составляющая 1). Фаза 2 содержит этот газ при парциальном давлении  $pN_1^2$ . При равновесии имеем:

$$A = \mu_1^1 - \mu_1^2 = 0. \quad (14.64)$$

На основании (12.2), (12.23), (12.24) можно записать:

$$\mu_1^1 = \zeta_1^*(p, T) + RT \log(N_1^1 f_1^1); \quad (14.65)$$

$$\mu_1^2 = \eta_1^*(T) + RT \log(pN_1^2 f_1^2). \quad (14.66)$$

В результате получим:

$$\log(N_1^1 f_1^1) = \log(pN_1^2 f_1^2) + [\eta_1^*(T) - \zeta_1^*(p, T)]/RT. \quad (14.67)$$

Если фазу 2 можно рассматривать как смесь идеальных газов и пренебречь величиной  $v_1^1$  по сравнению с  $v_1^2$ , то, принимая во внимание (14.67) и (12.53), найдем:

$$N_1^1 f_1^1 = p_1^2 \chi(T), \quad (14.68)$$

$$\text{где } (p_1^2 = pN_1^2) \quad (14.69)$$

$$\text{и } \log[\chi(T)] = [\eta_1^*(T) - \zeta_1^*(T)]/RT. \quad (14.70)$$

В случае пренебрежения величиной  $v_1^1$  (11.75) и (12.53) дают  $d \log \chi(T)/dT = -r_{pT}/RT^2$ ,

где  $r_{pT}$  — теплота растворения. Формула (14.63) показывает, что при постоянной температуре величина  $N_1^1 f_1^1$  пропорциональна  $p_1^2$ . Это и есть закон Генри.

#### 4. ТЕОРИЯ ОСМОТИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

Рассмотрим раствор (фаза 1), отделенный от чистого растворителя (фаза 2) мембраной, проницаемой только для растворителя. Пусть  $p^1$  и  $p^2$  — давления, оказываемые соответственно на фазы 1 и 2. Учитывая (14.1), видим, что средство, соответствующее переходу растворителя (составляющая 1) из фазы 1 в фазу 2, дается в виде:

$$A = \mu_1^1 - \mu_1^2, \quad (14.72)$$

$$\text{где } \mu_1^1 = \zeta_1^*(p^1, T) + RT \log(N_1^1 f_1^1); \quad (14.73)$$

$$\mu_1^2 = \zeta_1^*(p^2, T). \quad (14.74)$$

При равновесии  $A=0$ . Тогда

$$\log(N_1^1 f_1^1) = [\zeta_1^*(p^2, T) - \zeta_1^*(p^1, T)]/RT. \quad (14.75)$$

Формулы (12.53) и (12.54) дают:

$$\zeta_1^*(p^2, T) - \zeta_1^*(p^1, T) = \int_{p^0}^{p^2} v_1 \delta p - \int_{p^0}^{p^1} v_1 \delta p. \quad (14.76)$$

При допущении  $p^0 = p^2$  будем иметь:

$$\zeta_1^*(p^2, T) - \zeta_1^*(p^1, T) = - \int_{p^0}^{p^1} v_1 \delta p . \quad (14.77)$$

Вводя средний парциальный мольный объем  $\bar{v}^1$  в интервале давлений  $p^2$  и  $p^1$ , получаем:

$$\zeta_1^*(p^2, T) - \zeta_1^*(p^1, T) = - \bar{v}_1(p^1 - p^2) . \quad (14.78)$$

Формулы (14.75) и (14.78) дают:

$$-\log(N_1^1 f_1^1) = \bar{v}_1(p^1 - p^2)/R T . \quad (14.79)$$

Разность  $(p^1 - p^2)$  называется осмотическим давлением. Обозначим:

$$p^1 - p^2 = P . \quad (14.80)$$

Формула (14.79) в этом случае примет вид:

$$P = -(R T / \bar{v}_1) \log(N_1^1 f_1^1) . \quad (14.81)$$

Для идеальных разбавленных растворов имеем:

$$\log(1/N_1^1) \simeq \sum_s N_1^1 s, \quad f_1^1 = 1 \quad (14.82)$$

и (14.81) преобразуется к виду:

$$P = (R T / \bar{v}_1) \sum_s N_1^1 s . \quad (14.83)$$

Это и есть формула Вант-Гоффа. Интересно отметить, что, когда давления  $p^1$  и  $p^2$  удовлетворяют соотношениям (14.80) и (14.81), сродство, соответствующее переходу растворителя из раствора в чистую жидкость (т. е. из фазы 1 в фазу 2), можно записать следующим образом:

$$A = R T \log[N_1^1 f_1^1 / (N_1^1 f_1^1)_e] , \quad (14.84)$$

где  $(N_1^1 f_1^1)_e$  — активность растворителя в растворе при осмотическом равновесии. Если  $N_1^1 f_1^1 < (N_1^1 f_1^1)_e$ , то  $A$  отрицательно и растворитель переходит из фазы 2 в фазу 1, так как производная  $d\xi/dt$  при этом тоже отрицательна [см. (4.22)].

**Осмотический коэффициент.** Коэффициент активности  $f_1^1$  растворителя столь незначительно отличается от единицы, что более удобно химический потенциал растворителя представлять через осмотический коэффициент  $g$ . В этом случае можно записать:

$$\mu_1^1 = \zeta_1^*(p, T) + g R T \log N_1^1 \quad (14.85)$$

вместо

$$\mu_1^1 = \zeta_1^{*1}(p, T) + R T \log(N_1^1 f_1^1). \quad (14.86)$$

Сравнивая (14.85) и (14.86), получим:

$$g = 1 + (\log f_1^1 / \log N_1^1). \quad (14.87)$$

Общее определение осмотического коэффициента при надлежит Гугенгейму<sup>1</sup>. Формула (14.76) при учете (14.87) дает:

$$P = -g(RT/v_1^-) \log N_1^1. \quad (14.88)$$

## 5. СДВИГ ОСМОТИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

В случае, когда отдельные фазы системы имеют различные давления, полная вариация сродства (5.78) записывается следующим образом:

$$\delta(A/T) = -(1/T) \sum_{\gamma} \sum_a v_{\gamma}^a \left[ v_{\gamma}^a \delta_p^a - (h_{\gamma}^a/T) \delta T + \right. \\ \left. + \sum_i (\partial \mu_{\gamma}^a / \partial n_i^a)_{pT} \delta n_i^a \right]. \quad (14.89)$$

В данном случае имеем:  $A=0$ ,  $\delta A=0$ ,  $v_1^1=-1$ ,  $v_1^2=1$ , а все другие коэффициенты  $v_{\gamma}^a$  равны нулю,  $N_1^2=1$ ,  $f_1^2=1$ . Следовательно, вместо (14.10) можем записать:

$$v_1^1 \delta p^1 - v_1^2 \delta p^2 - [(h_1^1 - h_1^2)/T] \delta T + \\ + R T [\partial \log(N_1^1 f_1^1) / \partial n_1^1] \delta n_1^1 = 0. \quad (14.90)$$

В этом случае любая из переменных  $p^1$ ,  $p^2$ ,  $T$  и  $n_1^1$  является функцией трех других и в результате получаем формулы:

$$(\delta p^1 / \delta p^2)_{T, n_1^1} = v_1^2 / v_1^1; \quad (14.91)$$

$$(\delta p^1 / \delta T)_{p^2, n_1^1} = r_{pT} / T v_1^1; \quad (14.92)$$

$$(\delta p^1 / \delta n_1^1)_{p^2, T} = -(R T / v_1^1) [\partial \log(N_1^1 f_1^1) / \partial n_1^1]_{pT}; \quad (14.93)$$

$$(\delta p^2 / \delta T)_{p^1, n_1^1} = -r_{pT} / T v_1^2; \quad (14.94)$$

$$(\delta n_1^1 / \delta p^2)_{T, p^1} = (R T / v_1^2) [\partial \log(N_1^1 f_1^1) / \partial n_1^1]_{pT}; \quad (14.95)$$

$$(\delta T / \delta n_1^1)_{p^1, p^2} = (R T^2 / r_{pT}) [\partial \log(N_1^1 f_1^1) / \partial n_1^1]_{pT}, \quad (14.96)$$

$$\text{в которых } r_{pT} = h_1^1 - h_1^2. \quad (14.97)$$

<sup>1</sup> Guggenheim E. A. Modern Thermodynamics by the Methods of J. Willard Gibbs. London: Methuen, 1933. Прим. авт. (См. также русское издание этой книги в списке литературы к таблице.) Прим. ред.

## Глава 15

### РЕАКЦИИ В ГОМОГЕННОЙ ФАЗЕ. СРОДСТВО, РАВНОВЕСИЕ, СДВИГ РАВНОВЕСИЯ

#### 1. ХИМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ В ГОМОГЕННОЙ СРЕДЕ. СРОДСТВО И УСЛОВИЕ РАВНОВЕСИЯ

Рассмотрим однофазную систему, в которой протекает следующая химическая реакция [см. (1.4)]:

$$0 = \sum_{\gamma} v_{\gamma} M_{\gamma}, \quad (15.1)$$

скорость которой определяется соотношением [см. (1.6')]:  
 $dn_{\gamma}/v_{\gamma} = d\xi.$  (15.2)

Для некоторого состояния системы, определяемого переменными  $p, T, n_1, \dots, n_c$ , сродство  $A$  в соответствии с (5.61) можно записать в виде:

$$A = - \sum_{\gamma} v_{\gamma} \mu_{\gamma}, \quad (15.3)$$

где [см. (12.2)]

$$\mu_{\gamma} = \zeta_{\gamma}^*(p, T) + RT \log (N_{\gamma} f_{\gamma}), \quad (15.4)$$

а  $\zeta_{\gamma}^*(p, T)$  дается выражением вида (12.53). Таким образом, сродство  $A$  можно записать в следующей форме:

$$A = - \sum_{\gamma} v_{\gamma} \zeta_{\gamma}^* - R T \log \left[ \prod_{\gamma} (N_{\gamma} f_{\gamma})^{v_{\gamma}} \right]. \quad (15.5)$$

Рассмотрим состояние истинного равновесия; тогда  $A=0$ , т. е.

$$\log \left[ \prod_{\gamma} (N_{\gamma} f_{\gamma})^{v_{\gamma}} \right] = - \sum_{\gamma} v_{\gamma} \zeta_{\gamma}^*. \quad (15.6)$$

$$\text{Пусть } \log K(p, T) = - \sum_{\gamma} v_{\gamma} \zeta_{\gamma}^*/R T. \quad (15.7)$$

Подставляя (15.7) в (15.6), имеем условие истинного равновесия:

$$\prod_{\gamma} (N_{\gamma} f_{\gamma})^{v_{\gamma}} = K(p, T). \quad (15.8)$$

Развернутую форму выражения  $K(p, T)$  легко получить при помощи (12.53). Формула (15.8) является обобщением

закона Гульдберга и Вааге, полученного в виде (11.107) для идеальных газов. Если в соответствии с (12.23) записать (15.4) в терминах фугитивности, то вместо (15.8) получим следующее условие истинного равновесия:

$$\Pi_{\gamma} \varphi_{\gamma} = K^*(T), \quad (15.9)$$

$$\text{или } \log K^*(T) = - \sum_{\gamma} v_{\gamma} \eta_{\gamma}^*/RT. \quad (15.9')$$

Развернутую форму выражения  $K^*(T)$  легко получить при помощи (11.75) и (11.76).

## 2. СДВИГ РАВНОВЕСИЯ

Сравним в определенный момент времени  $t$  две системы, состояния которых определяются соответствующими значениями переменных. Система 1:  $p, T, n_1, \dots, n_c$ ; система 2:  $p + \delta p, T + \delta T, n_1 + \delta n_1, \dots, n_c + \delta n_c$ .

Если сродство реакции (15.2) в момент времени  $t$  равно  $A$ , то в системе 2 оно равно  $A + \delta A$ , где в соответствии с (5.73)

$$\begin{aligned} \delta(A/T) = & - (1/T) \sum_{\gamma} v_{\gamma} \left[ v_{\gamma} \delta p - (h_{\gamma}/T) \delta T + \right. \\ & \left. + \sum_i (\partial \mu_{\gamma} / \partial n_i)_{pT} \delta n_i \right]. \end{aligned} \quad (15.10)$$

Рассмотрим сдвиг истинного равновесия. Если  $A=0$ , то  $\delta A=0$ . Такие сдвиги равновесия должны удовлетворять условию

$$\sum_{\gamma} v_{\gamma} v_{\gamma} \delta p - \sum_{\gamma} v_{\gamma} (h_{\gamma}/T) \delta T + \sum_{\gamma} \sum_i v_{\gamma} (\partial \mu_{\gamma} / \partial n_i)_{pT} \delta n_i = 0, \quad (15.10')$$

или, как следует из (14.3), (12.16), (12.47):

$$\begin{aligned} \sum_{\gamma} v_{\gamma} v_{\gamma} \delta p - \sum_{\gamma} \frac{v_{\gamma} h_{\gamma}}{T} \delta T + R T \sum_{\gamma} \left[ \left( \frac{v_{\gamma}}{n_{\gamma}} - \frac{v}{n} \right) + \right. \\ \left. + \sum_i v_{\gamma} \left( \frac{\partial \log f_i}{\partial n_{\gamma}} \right)_{pT} \right] \delta n_{\gamma} = 0. \end{aligned} \quad (15.11)$$

Имеем [см. (5.70) и (5.71)]:

$$\sum_{\gamma} v_{\gamma} v_{\gamma} = \Delta_{pT}; \quad (15.12)$$

$$- \sum_{\gamma} v_{\gamma} h_{\gamma} = r_{pT}. \quad (15.13)$$

Поскольку  $A=0$  и  $\delta A=0$ , можно убедиться, что если два из  $(c+2)$  приращений  $\delta p$ ,  $\delta T$ ,  $\delta n_1, \dots, \delta n_c$  равны нулю, то как следствие из (15.11)–(15.13) можно записать следующие выражения:

$$(\delta p / \delta T)_{n_1, \dots, n_c} = -r_{pT} / T \Delta_{pT}; \quad (15.14)$$

$$\left( \frac{\delta p}{\delta n_k} \right)_{Tn} = -\frac{RT}{\Delta_{pT}} \left[ \left( \frac{\gamma_k}{n_k} - \frac{\gamma}{n} \right) + \sum_i \gamma_i \left( \frac{\partial \log f_i}{\partial n_k} \right)_{pT} \right]; \quad (15.15)$$

$$\left( \frac{\delta T}{\delta n_k} \right)_{pn} = -\frac{R T^2}{r_{pT}} \left[ \left( \frac{\gamma_k}{n_k} - \frac{\gamma}{n} \right) + \sum_i \gamma_i \left( \frac{\partial \log f_i}{\partial n_k} \right)_{pT} \right]; \quad (15.16)$$

$$(\partial n_k / \partial n_l)_{pT} = -\frac{(\gamma_l/n_l) - (\gamma/n) + \sum_i \gamma_i (\partial \log f_i / \partial n_k)_{pT}}{(\gamma_k/n_k) - (\gamma/n) + \sum_i \gamma_i (\partial \log f_i / \partial n_k)_{pT}}, \quad (15.16')$$

где  $k, l=1, 2, \dots, c$ . Формула (15.14) есть формула Клапейрона—Клаузиуса [см. (8.17)]. Формулы (15.15) и (15.16) следует сравнивать с обобщенными выражениями теорем Ле Шателье и Вант-Гоффа (9.21) и (9.22). Формула (15.16') показывает, как могут изменяться числа молей каких-либо двух составляющих  $k$  и  $l$  при постоянных давлении и температуре, чтобы равновесие при этом не нарушалось.

### 3. РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ И СРОДСТВА СМЕСИ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВЫХ ГАЗОВ

Уравнение состояния для одного моля ван-дер-ваальсова газа  $\gamma$  имеет вид:

$$\{p_\gamma + (a_\gamma/v_\gamma^2)\}(v_\gamma - b_\gamma) = RT, \quad (15.17)$$

где  $a_\gamma$  и  $b_\gamma$  — константы, характеризующие физическую природу рассматриваемого газа. Уравнение (15.17) можно также записать следующим образом:

$$p_\gamma = \frac{RT}{v_\gamma - b_\gamma} - \frac{a_\gamma}{v_\gamma^2}. \quad (15.18)$$

Фундаментальные соотношения (4.44) для данного случая можно представить в виде:

$$(\partial F_\gamma / \partial V)_{T\xi} = -p_\gamma; \quad (15.19)$$

$$(\partial F_\gamma / \partial T)_{V\xi} = -S_\gamma. \quad (15.20)$$

В случае одного единственного газа  $\gamma$  имеем

$$v_\gamma = V/n_\gamma. \quad (15.21)$$

Объединяя (15.19), (15.21) и (15.18), находим:

$$\left( \frac{\partial F_\gamma}{\partial V} \right)_{T, \xi} = - \frac{n_\gamma R T}{V - n_\gamma b_\gamma} + \frac{n^2_\gamma a_\gamma}{V^2}. \quad (15.22)$$

Отсюда после интегрирования будем иметь:

$$F_\gamma = -n_\gamma R T \log(V - n_\gamma b_\gamma) - \frac{n^2_\gamma a_\gamma}{V} + f(T, \xi), \quad (15.23)$$

где  $f(T, \xi)$  — производные функции переменных  $T$  и  $\xi$ .

Если положить  $a_\gamma$  и  $b_\gamma$  равными нулю, то получим выражение для свободной энергии  $F_\gamma$  идеального газа [см. (11.65)]. Обозначая звездочкой величины, относящиеся к идеальному газу, будем иметь:

$$-n_\gamma R T \log V + f(T, \xi) = F_\gamma^*. \quad (15.24)$$

Затем из (15.23) получим:

$$F_\gamma = F_\gamma^* - n_\gamma R T \log [(V - n_\gamma b_\gamma)/V] - n^2_\gamma a_\gamma/V. \quad (15.25)$$

Формула (15.20) дает возможность вычислить энтропию:

$$S_\gamma = S_\gamma^* + n_\gamma R \log [(V - n_\gamma b_\gamma)/V]. \quad (15.26)$$

Полученные формулы обобщим на смесь газов, полагая, что свободная энергия  $F$  и энтропия  $S$  смеси подчиняются принципу аддитивности:

$$F = \sum_\gamma F_\gamma, \quad S = \sum_\gamma S_\gamma, \quad (15.27)$$

где  $F_\gamma$ ,  $S_\gamma$  — соответственно свободная энергия и энтропия газа при условии, что он целиком занимает объем  $V$  при температуре  $T$ . Формулы (15.27) и (15.25) дают возможность записать:

$$F = F^* - R T \sum_\gamma n_\gamma \log [(V - n_\gamma b_\gamma)/V] - (1/V) \sum_\gamma n^2_\gamma a_\gamma. \quad (15.28)$$

В соответствии с (15.26) и (15.27) энтропия смеси записывается следующим образом:

$$S = S^* + R \sum_\gamma n_\gamma \log [(V - n_\gamma b_\gamma)/V]. \quad (15.29)$$

Но из (5.32) и (15.28) следует, что

$$\mu_1 = (\partial F / \partial n_1)_{VT} = \mu_1^* - RT \log [(V - n_1 b_1) / V] + \\ + R T n_1 b_1 / (V - n_1 b_1) - 2n_1 a_1 / V. \quad (15.30)$$

В итоге на основании (12.4) получаем:

$$RT \log f_1 = RT \left[ \log \frac{1}{1 - C_1 b_1} + \frac{C_1 b_1}{1 - C_1 b_1} \right] - 2C_1 a_1, \quad (15.31)$$

где введены мольные концентрации

$$C_1 \equiv n_1 / V. \quad (15.32)$$

Формулы (13.37) и (15.35) дают следующее выражение для сродства:

$$A = A^* - \sum_i v_i \left\{ RT \left[ \log \frac{1}{1 - C_i b_i} + \frac{C_i b_i}{1 - C_i b_i} \right] - 2C_i a_i \right\}. \quad (15.33)$$

Сродство  $A^*$  для смеси идеальных газов дается выражениями (11.92), (11.94) или (11.96).

#### 4. АСИМПТОТИЧЕСКИЙ МЕТОД РАСЧЕТА СРОДСТВА<sup>1</sup>

Проинтегрируем полный дифференциал свободной энергии от  $F$ , представленный (4.40) в три этапа: от  $V^0, T^0, \xi^0$  до  $V^0, T^0, \xi$ ; от  $V^0, T^0, \xi$  до  $V^0, T, \xi$ ; от  $V^0, T, \xi$  до  $V, T, \xi$ , где  $V^0, T^0, \xi^0$  — заранее заданные фиксированные величины.

Имеем:

$$F(V, T, \xi) = F(V^0, T^0, \xi^0) - \int_{\xi^0}^{\xi} A(V^0, T^0, \xi) d\xi - \\ - \int_{T^0}^T S(V^0, T, \xi) dT - \int_{V^0}^V p(V, T, \xi) dV. \quad (15.34)$$

Предположим, что уравнение состояния смеси

$$p = p(V, T, \xi) \quad (15.34')$$

известно, но функции  $S$  и  $A$  не даны. Предположим, что если  $V^0$  стремится к бесконечности, то энтропия  $S(V^0, T, \xi)$  и сродство  $A(V^0, T, \xi)$  стремятся соответственно к энтропии  $S^*(V^0, T, \xi)$  и сродству  $A^*(V^0, T, \xi)$  идеального газа.

<sup>1</sup> De Donder Th. Calcul de l'affinité spécifique. Comptes Rendus de L'Academie des Sciences de Paris, 1925, June 22-nd, p. 1922—1924  
Прим. авт.

Кроме того, предположим, что свободная энергия  $F(V^0, T^0, \xi^0)$  также стремится к свободной энергии  $F^*(V^0, T^0, \xi^0)$  идеального газа.

Следовательно, когда  $V^0$  стремится к бесконечности, то (15.34) можно записать в следующем виде:

$$F(V, T, \xi) = \lim_{V^0 \rightarrow \infty} F^*(V^0, T^0, \xi^0) - \lim_{V^0 \rightarrow \infty} \int_{\xi^0}^{\xi} A^*(V^0, T^0, \xi) d\xi - \\ - \lim_{V^0 \rightarrow \infty} \int_{T^0}^T S^*(V^0, T, \xi) dT - \lim_{V^0 \rightarrow \infty} \int_{V^0}^V p(V, T, \xi) dV. \quad (15.35)$$

В случае идеального газа можно записать:

$$F^*(V, T, \xi) = \lim_{V^0 \rightarrow \infty} F^*(V^0, T^0, \xi^0) - \lim_{V^0 \rightarrow \infty} \int_{\xi^0}^{\xi} A^*(V^0, T^0, \xi) d\xi - \\ - \lim_{V^0 \rightarrow \infty} \int_{T^0}^T S^*(V^0, T, \xi) dT - \lim_{V^0 \rightarrow \infty} \int_{V^0}^V p^*(V, T, \xi) dV. \quad (15.36)$$

Вычитая (15.35) из (15.36), получаем:

$$F(V, T, \xi) = F^*(V, T, \xi) - \lim_{V^0 \rightarrow \infty} \int_{V^0}^V [p(V, T, \xi) - p^*(V, T, \xi)] dV. \quad (15.37)$$

**Применение.** Рассмотрим смесь ван-дер-ваальсовых газов и предположим, что она подчиняется следующему уравнению состояния [см. (15.18)]:

$$p = \frac{nRT}{V-b} - \frac{a}{V^2}, \quad (15.38)$$

здесь  $a$  и  $b$  — функции  $\xi$ ;  $n$  — общее число молей в системе. Для идеальных газов имеем:

$$p^* = nRT/V. \quad (15.39)$$

В этом случае (15.37)–(15.39) дают:

$$F = F^* - nR T \log \frac{V-b}{V} - \frac{a}{V}. \quad (15.40)$$

Отождествляя это выражение для  $F$  уравнением (15.28), которое было выведено на основе гипотезы об аддитивности (15.27), получаем условия:

$$a = \sum_{\gamma} n_{\gamma}^2 a_{\gamma}; \quad (15.41)$$

$$1 - \frac{b}{V} = \prod_{\gamma} \left(1 - n_{\gamma} \frac{b_{\gamma}}{V}\right)^{N_{\gamma}}. \quad (15.42)$$

Значение сродства для рассматриваемой смеси дает (15.33).

## Глава 16

# ТЕРМОДИНАМИКА ЭЛЕКТРОДОВ И ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ. НЕОБРАТИМЫЕ И ОБРАТИМЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ. ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ

## 1. РАЗНОСТЬ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ МЕЖДУ МЕТАЛЛИЧЕСКИМ ЭЛЕКТРОДОМ И РАСТВОРОМ СОЛИ ТОГО ЖЕ МЕТАЛЛА

Рассмотрим цинковую пластину, погруженную в раствор сульфата цинка  $ZnSO_4$  (рис. 3). Предположим, что металл содержит положительные ионы  $Zn^{++}$  и свободные электроны, а в растворе соль полностью или частично диссоциирована на положительные ионы  $Zn^{++}$  и отрицательные ионы  $SO_4^{- -}$ . Обозначим через  $F$  заряд 1 грамм-иона водорода  $H^+$  ( $F=1$  Фарадею = 96500 Кл/моль). Отношение заряда грамм-иона  $Zn^{++}$  к заряду грамм-иона  $H^+$  обозначим через  $z$ . Это число определяет валентность иона. В рассматриваемом частном случае она равна

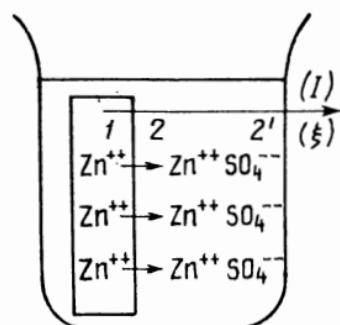


Рис. 3

+2. Допустим, что протекает реакция



Предположим, что, когда реакция проходит слева направо,  $\xi$  увеличивается и, наоборот, уменьшается, когда реакция идет справа налево (см. на рис. 3 выбор направления оси  $\xi$ ). Обозначим цифрой 1 металлическую фазу и цифрой 2 раствор, находящийся в контакте с этим металлом. Кроме того, обозначим цифрой 1 составляющую  $Zn^{++}$ . В интервале времени от  $t$  до  $t+dt$  ( $dt>0$ ) в соответствии с выбором направления оси  $\xi$  (см. рис. 3) имеем:

$$dn_1^1/-1 = dn_1^2/1 = d\xi. \quad (16.2)$$

Таким образом:

$$\nu_1^1 = -1 \text{ и } \nu_1^2 = 1. \quad (16.3)$$

Электрические заряды  $q^1$  и  $q^2$  фаз 1 и 2 изменяются за время  $dt$  соответственно на величину:

$$dq_1 = dzFn_1^1 = -zFd\xi; \quad (16.4)$$

$$dq_2 = dzFn_1^2 = zFd\xi. \quad (16.5)$$

Выразим  $dq_1$  и  $dq_2$  в кулонах на моль. Обозначим через  $\psi^1$  и  $\psi^2$  электрические потенциалы фаз 1 и 2 и обозначим разность этих потенциалов через

$$\epsilon = \psi^2 - \psi^1. \quad (16.6)$$

Выразим  $\epsilon$  в вольтах. Обозначим через  $I$  силу тока, возникающую в результате движения положительных ионов из металла в раствор (см. на рис. 3 выбор направления оси  $I$ ). На основании (16.3) — (16.5) имеем:

$$I = -dq^1/dt = dq^2/dt = zF d\xi/dt. \quad (16.7)$$

Первый закон термодинамики для рассматриваемой закрытой системы<sup>1</sup> дает:

$$dQ = dU + pdV + \epsilon Idt. \quad (16.8)$$

В (16.8) ради простоты пренебрегаем эффектом Джоуля  $R I^2 dt$  при прохождении тока через раствор 2—2' (рис. 3). Таким образом, на основании (16.7)

$$dQ = dU + pdV + zF\epsilon d\xi. \quad (16.9)$$

В соответствии с выбором электрических единиц примем в (16.8) и (16.9) Джоуль в качестве единицы механической и тепловой энергии. Второй закон термодинамики всегда записывается в виде:

$$dQ = TdS - dQ'. \quad (16.10)$$

Из (16.9) и (16.10) получаем:

$$dU = TdS - pdV - dQ' - zF\epsilon d\xi. \quad (16.11)$$

Исходя из (3.9), также имеем:

$$dG = -SdT + Vdp - dQ' - zF\epsilon d\xi, \quad (16.12)$$

В соответствии с фундаментальными соотношениями (4.13) и (4.14) получаем:

$$(\partial G / \partial \xi)_{pT} d\xi = -dQ' - zF\epsilon d\xi. \quad (16.13)$$

<sup>1</sup> Формула (16.8) является частным случаем общей формулы, полученной в работах: *De Donder Th. L'Affinité* (part III), Paris: Gauthier-Villars, 1934 [формула (364) на с. 29 и формула (380) на с. 82]. *De Donder Th., Van Lerberghe G. Force electromotrice des piles hydroélectriques irreversibles. Academie Royale de Belgique. Bulletins de La Classe des Sciences.* 1926, February 6-th, p. 92—96. Прим. авт.

Для химической реакции (16.1) пишем [см. (4.45)]:

$$(\partial G / \partial \xi)_{pT} = -A. \quad (16.14)$$

Объединяя (16.13) и (16.14), получаем фундаментальное выражение:

$$dQ' = (A - zF\epsilon) d\xi \geq 0. \quad (16.15)$$

I. Когда реакция (16.1) необратима, имеет место неравенство:

$$dQ' = (A - zF\epsilon) d\xi > 0. \quad (16.16)$$

Разделив (16.16) на  $dt$  ( $dt > 0$ ), будем иметь:

$$dQ'/dt = (A - zF\epsilon) \vec{v} > 0, \quad (16.17)$$

где  $\vec{v}$  — скорость реакции (16.1). Назовем величину  $dQ'/dt$  силой перенапряжения. По своей природе она положительная.

II. Когда реакция (16.1) обратима, пишем неравенство:

$$dQ' = (A - zF\epsilon) d\xi = 0. \quad (16.18)$$

Разделив (16.18) на  $dt$  ( $dt > 0$ ), получим:

$$dQ'/dt = (A - zF\epsilon) \vec{v} = 0. \quad (16.19)$$

Предполагая  $\vec{v}$  отличным от нуля, в случае обратимого процесса имеем:

$$\epsilon_{\text{обр}} = A/zF. \quad (16.20)$$

## 2. ОБОБЩЕНИЕ УРАВНЕНИЯ НЕРНСТА

При учете (5.61) и (16.3) формулы (16.17) и (16.19) можно также записать в виде:

$$dQ'/dt = [(\mu_1^1 - \mu_1^2) - zF\epsilon] \vec{v} \geq 0, \quad (16.21)$$

или, принимая во внимание (16.6):

$$dQ'/dt = [(\mu_1^1 + zF\psi^1) - (\mu_1^2 + zF\psi^2)] \vec{v} \geq 0. \quad (16.22)$$

Суммы  $\mu_1^1 + zF\psi^1$  были названы Гугенгеймом электрохимическими потенциалами.

Имеем [см. (12.2)]:

$$\mu_1^1 = \zeta_1^{*1}(p, T) + R T \log(N_1^1 f_1^1); \quad (16.23)$$

$$\mu_1^2 = \zeta_1^{*2}(p, T) + R T \log(N_1^2 f_1^2). \quad (16.24)$$

При учете этих выражений на основании формулы (16.21) получим:

$$\vec{\epsilon v} \leq \left[ \frac{\zeta_1^{*1} - \zeta_1^{*2}}{zF} + \frac{RT}{zF} \log \frac{N_1^1 f_1^1}{N_1^2 f_1^2} \right] \vec{v}. \quad (16.25)$$

В случае обратимого процесса имеем:

$$\varepsilon_{\text{обр}} = \frac{\zeta_1^{*1} - \zeta_1^{*2}}{zF} + \frac{RT}{zF} \log \frac{N_1^1 f_1^1}{N_1^2 f_1^2}. \quad (16.26)$$

Объединяя (16.25) и (16.26), находим:

$$(\varepsilon_{\text{обр}} - \varepsilon) \vec{v} > 0. \quad (16.27)$$

Таким образом, разность  $(\varepsilon_{\text{обр}} - \varepsilon) > 0$  имеет такой же знак, что и скорость реакции. Активность  $N_1^1 f_1^1$  ионов в металле можно рассматривать как константу. Обозначим:

$$\varepsilon^0 = \frac{\zeta_1^{*1} - \zeta_1^{*2}}{zF} + \frac{RT}{zF} \log N_1^1 f_1^1. \quad (16.28)$$

Из (16.6), (16.27) и (16.28) выводим:

$$\psi^1 - \psi^2 \equiv -\varepsilon \geq -\varepsilon^0 + (RT/zF) \log (N_1^2 f_1^2) \text{ для } \vec{v} > 0, \quad (16.29)$$

$$\psi^2 - \psi^1 \equiv \varepsilon \geq \varepsilon^0 - (RT/zF) \log (N_1^2 f_1^2) \text{ для } \vec{v} < 0. \quad (16.30)$$

В первом случае имеем перенапряжение металла по отношению к раствору, во втором — перенапряжение раствора по отношению к металлу. В случае обратимого процесса  $(\psi^2 - \psi^1)_{\text{обр}} = \varepsilon_{\text{обр}} = \varepsilon^0 - (RT/zF) \log (N_1^2 f_1^2)$ . (16.31)

Вместо (16.23) и (16.24) можно записать [см. (12.23)] соответственно:

$$\mu_1^1 = \eta_1^*(T) + RT \log \varphi_1^1; \quad (16.32)$$

$$\mu_1^2 = \eta_1^*(T) + RT \log \varphi_1^2. \quad (16.33)$$

Функция  $\eta_1^*(T)$  одинакова для обеих фаз;  $\varphi^1$  и  $\varphi^2$  — фугитивности иона  $Zn^{++}$  соответственно в металле и растворе. Тогда (16.25) принимает вид:

$$\varepsilon \vec{v} \leq [(RT/zF) \log (\varphi_1^1/\varphi_1^2)] \vec{v}. \quad (16.34)$$

В результате будем иметь:

$$\psi^1 - \psi^2 = -\varepsilon \geq -(RT/zF) \log (\varphi_1^1/\varphi_1^2) \text{ для } \vec{v} > 0; \quad (16.35)$$

$$\psi^2 - \psi^1 = \varepsilon \geq (RT/zF) \log (\varphi_1^1/\varphi_1^2) \text{ для } \vec{v} < 0. \quad (16.36)$$

В случае обратимого процесса можно записать:

$$(\psi^2 - \psi^1)_{\text{обр}} = \varepsilon_{\text{обр}} = (RT/zF) \log (\varphi_1^1/\varphi_1^2). \quad (16.37)$$

Фугитивности являются аналогами скорректированных парциальных давлений. Можно сказать, что  $\varphi_1^1$  — это скорректированное парциальное давление составляющих 1

в паровой фазе, находящейся в равновесии с фазой 1, а  $\varphi_1^2$  — это скорректированное парциальное давление этой же составляющей в паровой фазе, находящейся в равновесии с фазой 2. Если эти скорректированные парциальные давления назвать давлениями металла в растворе и парциальным осмотическим давлением ионов в растворе, то тем самым мы свяжем нашу теорию с терминологией теории Нернста. Таким образом, если вместо (16.37) мы окончательно запишем

$$\epsilon_{\text{обр}} = (R T/zF) \log (p_1^1/p_1^2), \quad (16.38)$$

то получим классическую формулу Нернста.

### 3. УРАВНЕНИЯ ГИББСА—ГЕЛЬМГОЛЬЦА

Формула (16.20) показывает, что электродвижущие силы, соответствующие обратимым процессам, подчиняются тем же термодинамическим закономерностям, что и сродство. В частности, в соответствии с (4.55), (4.56), (4.67) и (4.70) имеем:

$$\epsilon = \frac{1}{zF} r_{vt} + T \left( \frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_{V\xi}; \quad (16.39)$$

$$\epsilon = \frac{1}{zF} r_{pt} + T \left( \frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_{p\xi}. \quad (16.40)$$

Эти формулы, выраженные через мгновенные величины  $\epsilon$ ,  $r_{vt}$  и  $r_{pt}$ , имеют вид уравнений Гиббса—Гельмгольца [см. (4.57) и (4.58)].

### 4. СЛУЧАЙ НЕСКОЛЬКИХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Очевидно, что предшествующие рассуждения можно распространить на случай, когда несколько электрохимических реакций протекают одновременно. Формула.

$$z = I/F \vec{v} \quad (16.41)$$

в данном случае записывается в следующем виде:

$$z_\rho = I_\rho / F \vec{v}_\rho \quad (\rho = 4, \dots, r), \quad (16.42)$$

где индекс  $\rho$  обозначает рассматриваемую частную реакцию. Кроме того:

$$I = \sum_\rho I_\rho = F \sum_\rho z_\rho \vec{v}_\rho. \quad (16.43)$$

Напомним, что

$$\vec{v}_p = d\xi_p/dt = (1/\gamma_{Tp}) (dn_{Tp}/dt). \quad (16.44)$$

Замечание. Представляет определенный интерес распространить изучение явлений переноса на системы с несколькими электродами.

## 5. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Рассмотрим систему, схематически показанную на рис. 4: Два электрода 1 и 4, погруженные в один и тот же раствор, связаны между собой проводящей проволокой с сопротивлением  $R_e$ .

Внутреннее сопротивление этой замкнутой цепи —  $R_i$ . Предположим, что через данную систему протекает постоянный ток силой  $I$ . Имеем:

$$I = \epsilon/R, \quad (16.45)$$

где  $R$  — общее сопротивление замкнутой цепи:

$$R = R_i + R_e; \quad (16.46)$$

$\epsilon$  — электродвижущая сила этой цепи. Покажем, что  $\epsilon$  равна разности потенциалов между электродами, если цепь разомкнута. Действительно, в соответствии с законом Ома для проводника, соединяющего два электрода с потенциалами  $\psi^1$  и  $\psi^4$  соответственно, имеем:

$$I = (\psi^4 - \psi^1)/R_e. \quad (16.47)$$

Объединяя (16.45) — (16.47), непосредственно получаем:

$$\epsilon = [1 + (R_i/R_e)] (\psi^4 - \psi^1). \quad (16.48)$$

Когда  $R_i/R_e \ll 1$ , в пределе имеем:

$$\epsilon = (\psi^4 - \psi^1)_{\text{откр}}. \quad (16.49)$$

Формулы (16.45), (16.47) и (16.49) показывают, что

$$\begin{aligned} I &= \epsilon/R = (\psi^4 - \psi^1)_{\text{откр}}/(R_e + R_i) = (\psi^4 - \psi^1)/R_e = \\ &= [(\psi^4 - \psi^1)_{\text{откр}} - (\psi^4 - \psi^1)]/R_i. \end{aligned} \quad (16.50)$$

I. Общий случай. В частности, для электрода 1 в соответствии с (16.17) имеем:

$$(dQ'/dt)_{12} = [A_{12} - z_{12}F(\psi^2 - \psi^1)] \vec{v}_{12}. \quad (16.51)$$

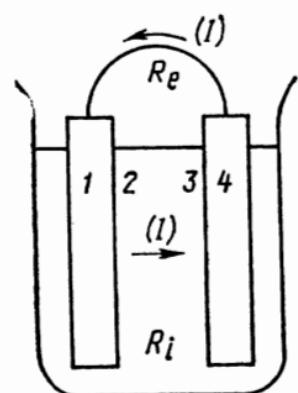


Рис.4

Аналогично для электрода 4 можем записать:

$$\langle dQ'/dt \rangle_{43} = [A_{43} - z_{43}F(\psi^3 - \psi^4)] \vec{v}_{43}, \quad (16.52)$$

или, если изменить направление оси  $\xi$  для последней реакции, то

$$\langle dQ'/dt \rangle_{43} \equiv \langle dQ'/dt \rangle_{34} = [A_{34} - z_{34}F(\psi^4 - \psi^3)] \vec{v}_{34}. \quad (16.53)$$

В замкнутой цепи имеем:

$$z_{12}\vec{v}_{12}F = z_{34}\vec{v}_{34}F = I. \quad (16.54)$$

Складывая (16.51) и (16.53), получим:

$$\left( \frac{dQ'}{dt} \right)_{12} + \left( \frac{dQ'}{dt} \right)_{34} = \left[ \frac{A_{12}}{z_{12}F} + \frac{A_{34}}{z_{34}F} - (\psi^2 - \psi^3) - (\psi^4 - \psi^1) \right] I. \quad (16.55)$$

Напомним, что в рассуждениях п. 1 (гл. 16) мы пренебрегали эффектом Джоуля. Учтем его теперь, прибавив к (16.55) внутренний эффект Джоуля  $R_iI^2$ . Таким образом, получим:

$$dQ'/dt = \langle dQ'/dt \rangle_{12} + \langle dQ'/dt \rangle_{34} + R_iI^2 \geq 0. \quad (16.56)$$

Мы знаем, что

$$\psi^2 - \psi^3 = R_iI. \quad (16.57)$$

В то же время [см. (16.50)]

$$\psi^4 - \psi^1 = \epsilon R_e / (R_e + R_i). \quad (16.58)$$

Из (16.55) — (16.58) выводим:

$$dQ'/dt = \{(A_{12}/z_{12}F) + (A_{34}/z_{34}F) - [\epsilon R_e / (R_e + R_i)]\} I \geq 0. \quad (16.59)$$

Если наряду с двумя границами раздела фаз (1,2 и 3,4) имеется, например, еще третья, то следует записать:

$$dQ'/dt = \{(A_{12}/z_{12}F) + (A_{2'3'}/z_{2'3'}F) + (A_{34}/z_{34}F) - [\epsilon R_e / (R_e + R_i)]\} I \geq 0. \quad (16.59')$$

II. Случай обратимого элемента. Когда  $R_i/R_e \ll 1$  имеем в пределе для (16.59):

$$dQ'/dt = [(A_{12}/z_{12}F) + (A_{34}/z_{34}F) - \epsilon] I \geq 0. \quad (16.60)$$

Но в этом случае [см. (16.50)]  $I=0$ , тогда  $dQ'/dt=0$ . Следовательно, такой элемент является обратимым. Если разность потенциалов на границе металл — раствор равна величине, определяемой выражением (16.20), то для каждого электрода имеем:

$$(\psi^2 - \psi^1)_{\text{обр}} = A_{12}/z_{12}F; \quad (16.61)$$

$$(\psi^4 - \psi^3)_{\text{обр}} = A_{34}/z_{34}F. \quad (16.62)$$

Так как  $I=0$ , то на основании (16.61) и (16.62) при учете (16.57)  $\epsilon_{\text{обр}} = (A_{12}/z_{12}F) + (A_{34}/z_{34}F)$ . (16.63)

При наличии трех границ раздела (16.59') позволяет записать:

$$\epsilon_{\text{обр}} = (A_{12}/z_{12}F) + (A_{2'3'}/z_{2'3'}F) + (A_{34}/z_{34}F). \quad (16.63')$$

III. Случай короткого замыкания. Когда  $R_e$  приближается к нулю, замкнутая цепь стремится к состоянию короткого замыкания. Согласно формуле (16.59)

$$dQ'/dt = [(A_{12}/z_{12}F) + (A_{34}/z_{34}F)] I \geq 0, \quad (16.64)$$

или при учете (16.54)

$$dQ'/dt = A_{12}\vec{v}_{12} + A_{34}\vec{v}_{34} \geq 0. \quad (16.65)$$

Электродвижущая сила элемента определяется в этом случае исключительно как сумма электродвижущих сил, возникающих на электродах за счет химических реакций. Когда между электродами находится несколько растворов, нужно принимать во внимание разности потенциалов, возникающие при соприкосновении этих растворов. Вычисление этих контактных разностей потенциалов включает учет подвижности ионов и рассматриваться здесь не будет.

Когда несколько реакций протекает одновременно на каждом электроде, можем записать:

$$(dQ'/dt)_{12} = \sum_{\rho_1} [A_{12,\rho_1} - z_{12,\rho_1} F (\psi^2 - \psi^1)] \vec{v}_{12,\rho_1}, \quad (16.66)$$

$$(dQ'/dt)_{34} = \sum_{\rho_4} [A_{34,\rho_4} - z_{34,\rho_4} F (\psi^4 - \psi^3)] \vec{v}_{34,\rho_4} \quad (16.67)$$

при условии, что

$$F \sum_{\rho_1} z_{12,\rho_1} \vec{v}_{12,\rho_1} = F \sum_{\rho_4} z_{34,\rho_4} \vec{v}_{34,\rho_4} = I. \quad (16.68)$$

Индексы  $\rho_1$  и  $\rho_4$  относятся к различным реакциям, которые протекают соответственно на электродах 1 и 4. Кроме того [см. 16.42]):

$$\frac{dQ'}{dt} = \sum_{\rho_1} \frac{A_{12,\rho_1}}{z_{12,\rho_1} F} I_{\rho_1} + \sum_{\rho_4} \frac{A_{34,\rho_4}}{z_{34,\rho_4} F} I_{\rho_4} - \epsilon \left(1 - \frac{R_i}{R_e + R_i}\right) I \geq 0. \quad (16.69)$$

Частные силы тока  $I_{\rho_1}$  и  $I_{\rho_4}$  зависят от подвижностей и концентраций составляющих, которые участвуют в соответствующих реакциях.

## 6. ЭЛЕКТРОЛИЗ

Предположим, что разность потенциалов между электродами остается постоянной величиной  $\Delta\phi$  за счет использования внешнего источника тока. Запишем это (см. рис. 4) в виде:

$$\Delta\phi = \psi^1 - \psi^4 > 0. \quad (16.70)$$

Рассматривая только  $dQ'/dt$  элемента, мы можем привлечь<sup>1</sup> множитель

$$\epsilon [1 - R_i/(R_e + R_i)] \quad (16.70')$$

<sup>1</sup> Чтобы подтвердить возможность приема, отметим, что в случае замкнутой цепи, множитель (16.70') согласно (16.50) равен разности потенциалов ( $\psi^4 - \psi^1$ ).

из (16.59) к этой разности потенциалов. Тогда  
 $dQ'/dt = [(A_{12}/z_{12}F) + (A_{34}/z_{34}F) + \Delta\psi]I \geq 0$ . (16.71)

Так как разность потенциалов  $\psi^1 - \psi^4$  положительна, то сила тока  $I$  также положительна, т. е.

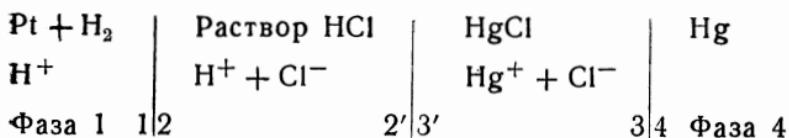
$$(A_{12}/z_{12}F) + (A_{34}/z_{34}F) + \Delta\psi \geq 0. (16.72)$$

В общем случае нескольких одновременно протекающих реакций имеем [см. (16.69)]:

$$\frac{1}{I} \left[ \sum_{\rho_1} \frac{A_{12,\rho_1}}{z_{12,\rho_1}F} I_{\rho_1} + \sum_{\rho_4} \frac{A_{34,\rho_4}}{z_{34,\rho_4}F} I_{\rho_4} \right] + \Delta\psi \geq 0. (16.73)$$

## 7. ПРИМЕРЫ

I. Обратимый элемент для измерения pH. Рассмотрим элемент:



Предположим, что внешнее сопротивление  $R_e$  бесконечно велико, и применим формулу (16.63'). Запишем:

$$z_{12}\vec{v}_{12}F = z_{2'3'}\vec{v}_{2'3'}F = z_{34}\vec{v}_{34}F = I; (16.74)$$

$$\epsilon_{06p} = (A_{12}/z_{12}F) + (A_{2'3'}/z_{2'3'}F) + (A_{34}/z_{34}F); (16.74')$$

$$A_{12} = \mu_{\text{H}^+}^1 - \mu_{\text{H}^+}^2 = \mu_{\text{H}^+}^1 - \zeta_{\text{H}^+}^{*2} - RT \log(N_{\text{H}^+}f_{\text{H}^+}); (16.75)$$

$$A_{2'3'} = \mu_{\text{Cl}^-}^2 - \mu_{\text{Cl}^-}^3 = \zeta_{\text{Cl}^-}^{*2} + RT \log(N_{\text{Cl}^-}f_{\text{Cl}^-}) - \mu_{\text{Cl}^-}^3; (16.76)$$

$$A_{34} = \mu_{\text{Hg}^+}^3 - \mu_{\text{Hg}^+}^4; (16.77)$$

$$z_{12} = 1, z_{2'3'} = -1; z_{34} = 1, (16.78)$$

а также

$$N_{\text{H}^+} = N_{\text{Cl}^-}. (16.78')$$

Таким образом, имеем:

$$\epsilon_{06p} = (1/F) [\mu_{\text{H}^+}^1 - \zeta_{\text{H}^+}^{*2} - \zeta_{\text{Cl}^-}^{*2} + \mu_{\text{Cl}^-}^3 + \mu_{\text{Hg}^+}^3 - \mu_{\text{Hg}^+}^4] - (RT/F) \log [(N_{\text{H}^+}f_{\text{H}^+})(N_{\text{Cl}^-}f_{\text{Cl}^-})]. (16.79)$$

Обозначим:

$$\epsilon^0(p, T) \equiv (1/F) [\mu_{\text{H}^+}^1 - \zeta_{\text{H}^+}^{*2} - \zeta_{\text{Cl}^-}^{*2} + \mu_{\text{Cl}^-}^3 + \mu_{\text{Hg}^+}^3 - \mu_{\text{Hg}^+}^4], (16.80)$$

тогда

$$\epsilon_{06p} = \epsilon^0 - (RT/F) \log [(N_{\text{H}^+}f_{\text{H}^+})(N_{\text{Cl}^-}f_{\text{Cl}^-})], (16.81)$$

но

$$N_{\text{H}^+} \equiv C_{\text{H}^+} V/n,$$

(16.82)

где  $C_{\text{H}^+}$  — мольная объемная концентрация ионов  $\text{H}^+$ , моль/л;  $n$  — общее число молей, содержащихся в объеме раствора. Кроме того, пусть

$$f_{\text{H}^+} = f_{\text{Cl}^-}, \quad (16.83)$$

тогда (16.81) можно записать в виде:

$$\epsilon_{\text{обр}} = \epsilon^0 - (2RT/F) \log(V/n) - (2RT/F) \log(C_{\text{H}^+} + f_{\text{H}^+}). \quad (16.84)$$

В случае разбавленных растворов  $n$  практически равно числу молей растворителя. Введем обозначение:

$$\epsilon_1^0 \equiv \epsilon^0 - (2RT/F) \log(V/n). \quad (16.85)$$

Формула (16.84) тогда принимает вид:

$$\epsilon_{\text{обр}} = \epsilon_1^0 - (2RT/F) \log(C_{\text{H}^+} + f_{\text{H}^+}). \quad (16.86)$$

Кроме того, примем:

$$\text{pH} = -\log_{10}(C_{\text{H}^+} + f_{\text{H}^+}). \quad (16.87)$$

Объединяя (16.86) и (16.87), находим:

$$\epsilon = \epsilon_1^0 + \frac{2RT}{F \log_{10} e} \text{pH}, \quad (16.88)$$

где  $e=2,718$  — основание натуральных логарифмов. Имеем  $\log_{10}e=0,43429$  и  $\log_{10}10=1/\log_{10}e=2,30259$ . Присутствие раствора KCl между исследуемым раствором и слоем каломели можно рассматривать при помощи (16.59') и (16.63').

II. Электролиз воды. Имеются следующие электродные реакции: электрод 1 (анод)



где  $e^-$  — электрон;

электрод 4 (катод)



При условиях, принятых выше для реакции, протекающей на поверхности раздела 1—2, имеем:

$$A_{12} = 2\mu_{\text{H}_2\text{O}} + \mu_{\text{O}_2} + 4\mu_{e^-} - 4\mu_{\text{OH}^-}; \quad (16.91)$$

$$z_{12} = -4, \quad \vec{v}_{12} = -I/4F. \quad (16.92)$$

Для реакции, протекающей на поверхности раздела 3—4, имеем:

$$A_{34} = 2\mu_{\text{H}^+} + 2\mu_{e^-} - \mu_{\text{H}_2}; \quad (16.93)$$

$$z_{34} = 2, \quad \vec{v}_{34} = I/2F. \quad (16.94)$$

Формула (16.72) дает:

$$-(A_{12}/4F) + (A_{34}/2F) + \Delta\psi \geq 0. \quad (16.95)$$

Формулы (16.91)–(16.94) позволяют записать:

$$-\frac{1}{4}A_{12} + \frac{1}{2}A_{34} = \frac{1}{2} \left[ -\mu_{H_2O} - \frac{1}{2}\mu_{O_2} - \mu_{H_2} + 2\mu_{OH^-} + 2\mu_{H^+} \right]. \quad (16.96)$$

Однако в растворе имеет место равновесие



Тогда

$$\mu_{H_2O} = \mu_{H^+} + \mu_{OH^-} \quad (16.98)$$

и (16.96) принимает вид:

$$-\frac{1}{4}A_{12} + \frac{1}{2}A_{34} = \frac{1}{2} \left[ -\mu_{H_2} - \frac{1}{2}\mu_{O_2} + \mu_{H_2O} \right]. \quad (16.99)$$

Величина, заключенная в квадратных скобках, строго определяет сродство реакции



которое по своей физической природе отрицательно. Запишем:

$$A = \mu_{H_2O} - \mu_{H_2} - 0,5\mu_{O_2} < 0. \quad (16.101)$$

Таким образом, условие (16.95) можно представить в виде:

$$\Delta\psi \geq -A/2F, \quad (16.102)$$

или также

$$\Delta\psi \geq |A/2F|. \quad (16.103)$$

Если электролиз не начинается, когда

$$\Delta\psi = |A/2F|, \quad (16.104)$$

то имеет место явление перенапряжения. Формула (16.71) показывает, что в этом случае сила перенапряжения  $dQ'/dt$  является положительной.

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Адиабатические процессы 103  
Активность 91  
Активности коэффициенты 91  
— в смесях ван-дер-ваальсовых газов 117  
— Гиббса—Дюгема формула 92  
— и осмотические коэффициенты 113  
— и сродство 95  
— и термодинамический потенциал 95  
— и химические потенциалы 91, 92  
— и электродные потенциалы 123, 124  
— частные производные 93  
Берто принцип 41, 42, 88  
Бойля закон 79  
Браун 100  
Брауна—Ле Шателье принцип 73, 99  
Вагнер 30, 32  
Ван-дер-Ваальс 117, 120  
Вант-Гофф 70, 88, 112, 113  
Ван-Лерберге 30, 31, 90, 95, 121  
Ван-Риссельберге 24, 48, 100, 106  
Вариантность 76  
Вертаффельт 74  
Внешняя работа, внутренняя энергия 24, 32  
— и теплота реакции 28  
— частная производная 28, 33, 39  
Второй закон термодинамики 25, 27  
Газы ван-дер-ваальсовые 117, 118  
— идеальные (см. идеальные газы)  
— реальные 91, 93  
Гальванические элементы 120  
Гельмгольц 32  
Генри закон 112  
Гетерогенное равновесие 75, 77  
Гетерогенные системы 77  
Гиббс 46—48, 51, 77  
Гиббса—Гельмгольца уравнения 41, 125  
Гиббса—Дюгема уравнения 50, 51, 91  
— формулы 50, 51, 91  
Гомогенное равновесие 116  
Гомогенные реакции 115  
Гуггенгейм 29, 114, 123  
Давление 25  
— модерация 103  
— Де Донде 22, 28, 36, 43, 53, 70, 77, 89, 97, 100, 119, 121  
Джоуля эффект 122, 126  
— закон 78  
Дефей 65, 69  
Дюгем 30  
Жидкость — твердое равновесие 94  
Закон второй 25, 27  
— Гульберга и Вааге 89, 58, 116  
— действия масс 89  
— первый 24  
Закрытые системы 21, 28, 38, 44—46 и т. д.  
Идеальные газы 48, 93, 117, 118  
— законы 78  
— сродство смеси 87  
— смеси 81  
— теплота реакции 86  
— термодинамические функции 80, 83  
— уравнение состояния 82  
— химические потенциалы 85  
Идеальные системы 91  
Изобарические реакции 33, 54, 56  
Изотермические реакции 33, 53, 54, 56  
Изохорические реакции 53, 56  
Инертные составляющие 23, 106  
Интенсивные переменные 30, 75  
Истинное равновесие 37, 95  
Кельвина обобщенные формулы 30, 42  
Кирхгоффа формула 87, 110, 111  
Клаузиус 28, 29  
Коэффициенты активности (см. активности коэффициенты)  
— молярные 22  
— некомпенсированные 29, 30, 34, 38  
— осмотические 113  
— стехиометрические 22  
— термические 28, 29  
Ле Шателье 47, 70, 100, 102  
Ле Шателье—Брауна принцип 73, 99  
Ле Шателье—Вант-Гоффа теоремы 70, 71, 117  
Ложное равновесие 38  
Льюис 29, 32, 92  
Максимальная работа 32  
Майер 30, 80  
Масса 21, 74, 75  
Метастабильное равновесие 37, 65  
Модерация теоремы 99—106

- Молекулярные массы 21
- Мольные доли 75, 82, 84
  - модерации 101
- Молярные группы 23
- Молярные коэффициенты 22
- Молярные массы 21
- Независимые реакции 24, 31
- Неидеальные системы 91
- Некомпенсированная теплота 28, 32, 35
- Нернст 123, 125
- Необратимые процессы 27, 31
- Обратимые процессы 27
- Объем 24, 26
  - парциально-мольный 49
- Одновременно протекающие реакции 24, 31, 43, 52, 61, 125, 128
- Осмотическое давление 112
- Осмотический коэффициент 113
- Осмотическое равновесие 112
- Открытые системы 27, 44, 45
- Пара давление 109
- Пармингтон 29, 31
- Парциальная мольная величина 30
  - объем 49
  - теплоемкость 30
  - энталпия 49, 92, 93
  - энтропия 49
- Первый закон термодинамики 24
- Переменные изменения 28
  - состояния 26
  - физические 28, 35
  - химические 21, 28
- Перенапряжение 124, 131
  - сила 123
- Планк 30, 31
- Потенциал химический 44, 45, 47, 96
  - электрохимический 122
- Правило фаз 74
- Пуанкаре 78
- Работа внешняя 25
  - максимальная 32
- Растворы 91, 109, 115
- Растворимость газов 111
- Рауля закон 110
- Реакции изобарические 33, 55, 56, 64
  - изотермические 33, 45, 54, 55, 56, 64
  - изохорические 23, 24, 54, 56
  - независимые 25
  - одновременно протекающие 24, 31, 43, 52, 61, 125, 128
  - при постоянном сродстве 63
  - экзотермические 53
- электрохимические 120, 121
- эндотермические 53
- Реакции скорости 24, 36, 37, 38, 64, 65, 99
- Рендалл 92
- Сдвиг равновесия 65, 69, 10, 114, 116
- Свободная энергия Гельмгольца 32
  - Льюиса 32
  - частные производные 33, 37
- Сила перенапряжения 123
- Системы закрытые 21, 35, 39, 40, 43, 44, 45 и т. д.
- открытые 27, 43, 44
- Скорость реакции 23, 37, 39, 64, 65, 99
- Состояние системы 25, 27
- Состояние функции 25, 26, 46
- Составляющие 21, 23, 77
- Среднее значение сродства 53
- Сродство 34
  - асимптотический метод расчета 119
  - в гомогенных системах 115
  - в смеси ван-дер-ваальсовых газов 117
  - в смеси идеальных газов 87
  - и коэффициенты активности 94, 95
  - и некомпенсированная теплота 35, 37
  - и скорость реакции 37—39, 100
  - и теплота реакции 40, 41—43
  - и термодинамические потенциалы 37, 39, 40
  - и химические потенциалы 45, 47, 51
  - и электродные потенциалы 122, 123, 127, 129, 131
  - модерация 100
  - парциальное 51
  - полная вариация 52, 53, 109
  - полный дифференциал 58, 59, 60, 61, 109
  - расчет 60, 61, 119
  - среднее значение 53, 56, 57
  - частные производные 60, 62
- Стабильное равновесие 68, 69, 70, 71, 72, 90
- Степень диссоциации 89
  - протекания реакции (см. химическая переменная)
  - свободы 76
- Температура абсолютная 27
  - модерация 103

- термодинамическая 27
  - Теплоемкость 28
    - при насыщении 60
  - Теплота и внутренняя энергия 29
    - и сродство 40, 41—43
    - и энталпия 34
    - некомпенсированная 28, 32, 34, 55
    - плавления 111,
    - получаемая 24, 28, 29
    - растворения 112
    - реакции 28
    - среднее значение 53, 57
  - Термические коэффициенты 28, 29
    - — некомпенсированные, 29, 30, 35, 38
  - Термодинамические потенциалы 32, 43, 45, 47, 49, 89, 90
    - функции 33
  - Термохимия 53
  - Удельное расширение 52
  - Условие равновесия 60, 68, 73, 107, 116
    - — в двухфазных системах 88—90, 107, 116
    - — в идеальных газах 89, 90
  - Уравнение состояния идеальных газов 79, 80, 82
    - ван-дер-ваальсовых газов 117
    - гетерогенное 75—77
    - гомогенное 116
    - истинное 38, 94
    - ложное 38
    - метастабильное 38
    - осмотическое 112
    - стабильное 73, 70
  - Фазы 21, 74
  - Физические переменные 28, 35
    - превращения 37
  - Фугитивности 92, 94
    - и электродные потенциалы 125
    - частные производные 94
  - Функция состояния 24, 27, 46
  - Химическая переменная 22, 23, 28
    - полный дифференциал 63
    - формула Клапейрона—Клаузиуса 65, 108, 110, 117
    - частные производные 61, 62
- Химические потенциалы 44, 47—51
    - ван-дер-ваальсовых газов 118
    - — идеальных газов 81, 85, 86
    - — и коэффициенты активности 91, 92
    - — и осмотические коэффициенты 113
    - — и сродство 47—51
    - — и термодинамические потенциалы 49
    - — и фугитивности 94, 95
    - — и электродные потенциалы 123, 124
    - — развернутая форма 109
    - — формула Гиббса—Дюгема 50, 51
    - — частные производные 50
  - Химические реакции 21—23
  - Холмс 72
  - Шоттки 30, 31
  - Эйлера теорема 30, 50, 51
  - Экзотермические реакции 54
  - Экстенсивные величины 30
  - Электродвижущая сила 126
  - Электродные потенциалы 120
  - Электролиз 128
  - Электрохимические потенциалы 123
  - Электрохимические реакции 120, 121
    - — одновременно протекающие 125
  - Эндотермические реакции 55
  - Энергия внутренняя 32
    - свободная 32
  - Энергетический потенциал закрытой системы 38, 100
  - Энталпия 32
    - парциальная мольная 35
    - частная производная 33, 34, 39
  - Энтропия 27
    - ван-дер-ваальсовых газов 118
    - идеальных газов 80, 84
    - парциальная мольная 49
  - Этьенн 102
  - Якобиан 28