

А. Н. Киргинцев

ТЕРМОДИНАМИКА И РАСТВОРЫ

- Основные принципы анализа и дополнения к нему посредством бесконечно малых
- Исходные образы термодинамики
- Метод функций
- Метод функций в системах с растворами
- Критические линии и фазовые переходы второго рода
- Некоторые дополнительные аспекты термодинамики



А. Н. Киргинцев

**ТЕРМОДИНАМИКА
И
РАСТВОРЫ**

Ответственный редактор
доктор геолого-минералогических наук
B. N. Шарапов

Издание второе



URSS

МОСКВА

ББК 22.311 22.317 24.5 26.3 34.3

Киргинцев Алексей Николаевич

Термодинамика и растворы / Отв. ред. В. Н. Шарапов.

Изд. 2-е. — М.: ЛЕНАНД, 2021. — 232 с.

В монографии анализируются основные термодинамические представления об интегрирующем делителе для элемента теплоты, в том числе сущность термодинамики растворов Гиббса. Особое внимание уделено соотношению между термодинамикой и математическим формализмом. Обсуждается сущность функции Коржинского. Предлагаются приемы замены переменных без смены функций. Показывается необязательность выражения интегрирующего делителя для элемента теплоты в виде абсолютной температуры. Представляется новый метод вывода условий равновесия.

Книга предназначена в первую очередь для физикохимиков, геологов, металлургов, применяющих в своих исследованиях термодинамические методы, но может быть интересна и другим специалистам.

Рецензенты:

д-р геол.-минер. наук *В. С. Голубев*;

д-р физ.-мат. наук, проф. *А. Г. Кирдяшкин*

Формат 60×90/16. Печ. л. 14,5. Зак. № АР-8809.

Отпечатано в ООО «ЛЕНАНД».

117312, Москва, проспект 60-летия Октября, 11А, стр. 11.

ISBN 978-5-9710-8964-3

© ЛЕНАНД, 2021

**978-5-9519-2081-2
(твердый переплёт)**



Все права защищены. Никакая часть настоящей книги не может быть воспроизведена или передана в какой бы то ни было форме и какими бы то ни было средствами, будь то электронные или механические, включая фотокопирование и запись на магнитный носитель, а также размещение в Интернете, если на то нет письменного разрешения владельца.

ОГЛАВЛЕНИЕ

<i>Предисловие к первому изданию</i>	3
Глава 1. Основные принципы анализа посредством бесконечно малых.	5
1.1. Главное выражение анализа посредством бесконечно малых.	—
1.2. Интеграл	8
1.3. Замена переменных без смены функции	12
1.4. Замена переменных со сменой функции	18
1.5. Основной и подсобный циклы	20
Глава 2. Дополнения к анализу посредством бесконечно малых	23
2.1. О формуле Грина	—
2.2. Об интегрирующем делителе	27
2.3. Функции по изменениям первого и второго рода	32
2.4. Уравнение и функции состояния	34
2.5. Система ТК	38
2.6. Система ТК с областью непрерывности	45
2.7. Система ТК с волнообразными изотермами	47
Глава 3. Исходные образы термодинамики	50
3.1. Принципы термического и барического равновесия	—
3.2. Рабочее тело системы	53
3.3. Первый закон термодинамики	60
3.4. Цикл Карно	64
3.5. Идеальный газ	74
3.6. Самопроизвольные процессы	80
3.7. Второй закон термодинамики	87
Глава 4. Метод функций	93
4.1. Главное уравнение термодинамики	—
4.2. Аппарат метода функций	94
4.3. Двухфазная система	99
4.4. Метастабильные состояния	101
4.5. Отношение метода функций к опыту в однофазной системе	106
4.6. Некоторые свойства поверхностей энергии и энтропии для воды	122
Глава 5. Метод функций в системах с растворами	128
5.1. Двухкомпонентные растворы	—
5.2. Фазовые диаграммы систем с растворами	131
5.3. Системы с идеальными растворами	135
5.4. Системы с регулярными растворами	137
5.5. Условие устойчивости	140
5.6. Правило о неадекватности областей фазовых диаграмм	141

Глава 6. Критические явления и фазовые переходы второго рода	144
6.1. Правило Лопитали	149
6.2. Классические представления о критической точке	150
6.3. Фазовые переходы второго рода	155
6.4. Формула Руттерса	157
6.5. Пяtnо в критической точке	159
6.6. Об особенностях критической точки и закритической области воды	—
Глава 7. Некоторые дополнительные аспекты термодинамики	167
7.1. Тепловая теорема Нернста	172
7.2. Температурный коэффициент в двухфазных системах с растворами	179
7.3. Уравнение Гиббса для идеального газа	182
7.4. Концепция однозначности	185
7.5. О термодинамике открытых систем	186
7.6. О втором соотношении Томсона	187
7.7. Зеркальная система	187
Литература	190
Приложение 1. О соответствии уравнения Гиббса — Дюгема опытным данным	192
Литература	200
Приложение 2. К термодинамике правила прямолинейного хода коэффициента распределения	201
1. О некоторых свойствах активностей равновесия жидкость — пар с идеальными газообразными растворами	204
2. Правило прямолинейного хода коэффициента распределения	—
3. Обоснование допущения (1.23)	210
4. К термодинамике односторонних растворов	211
5. О соотношении между областями 1 и 2	214
6. Вычисление активностей первым и вторым способами	215
Литература	217
Приложение 3. О преобразованиях Гиббса	—
Приложение 4. Об условиях равновесия	226