

убедились, что для систем, способных производить одну лишь работу расширения (для «пассивных систем»), в простейших случаях получаются четыре потенциала Гиббса U , H , F и Z .

Мы рассмотрели несколько более сложных случаев, когда потенциалы пассивных систем имеют вид, отличающийся от четырех перечисленных функций, и показали, что полные потенциалы «активированных систем», у которых, кроме давления, уравновешены еще какие-либо силы, представляют собой сумму потенциала пассивной системы (в частности, гиббсовского потенциала) и некоторой функции f , убыль которой определяет работу осмотических, электрохимических или других сил, развиваемых системой.

Попутно были затронуты и некоторые другие вопросы (гиббсовские условия равновесия, понятие самопроизвольности, метод вычисления максимальной работы и т. д.).

7.11. Некоторые замечания, касающиеся обоснования теории термодинамических потенциалов в книге Ван Лаара

В предыдущей части преимущественное внимание было уделено логическому обоснованию основных теорем теории термодинамических потенциалов. Некоторым могло показаться, что метод, которым эти вопросы были разрешены, недостаточно краток. Такая мысль могла бы, в частности, возникнуть при сопоставлении предлагаемого изложения с тем, которое дано в книге Ван Лаара «Шесть лекций о термодинамическом потенциале и его применениях к проблеме химического и физического равновесий». Эта книга содержит много интересных примеров, но есть опасение, что некоторым читателям она соблазнит чрезмерно кратким «обоснованием» теории, которое дано в начале книги. На протяжении пяти страниц Ван Лаар кажущимся образом удается вывести все основные положения теории. Однако, если внимательно вчитаться в изложение, нетрудно обнаружить, что Ван Лаар более или менее незаметно для читателя просто обходит трудности, которые для убедительности выводов следовало разъяснить и преодолеть. Сначала Ван Лаар иллюстрирует несколькими примерами теорему о возрастании энтропии, которая относится, как известно, к изолированной системе или, по меньшей мере, к адиабатно-изолированной системе. В следующем параграфе, где он подходит к определению понятия термодинамического потенциала, Ван Лаар пишет, что изменение энтропии $dS = \delta Q/T + \Delta$, где под δQ он подразумевает фактически сообщаемую системе теплоту, а под Δ — некоторую величину, всегда положительную. Про это уравнение Ван Лаар утверждает, что оно якобы является записью закона возрастания энтропии. Однако если это уравнение отнести к адиабатно-изолированной системе, то нет надобности писать δQ , потому что в этом случае, $\delta Q = 0$. Если же принять, как и делает дальше Ван Лаар, что $\delta Q \neq 0$, то нельзя упомянутое уравнение отнести к неизолированной системе и нельзя понять, что хочет сказать автор, утверждая, что упомянутое уравнение вытекает из закона возрастания энтропии. Это крупное недоразумение не помешало, однако, Ван Лаару получить правильные следствия, так как в действительности соотношение $dS = \delta Q/T + \Delta$ при $\Delta \geq 0$ представляет собой несовершенную запись молчаливо постулированного принципа максимальной работы, причем рассматриваемая Ван Лааром существенно положительная величина $T\Delta$ есть не что иное, как разность $(\delta A_{\max} - \delta A_{\text{факт}})$.

Затруднения, связанные с необходимостью учитывать неравновесность промежуточных состояний системы, Ван Лаар игнорирует и пользуется исходными уравнениями, содержащими параметры T и p так, как если бы в отношении этих параметров система постоянно должна была бы оставаться однородной.

Затронутые места книги Ван Лаара свидетельствуют о такой поспешности автора в изложении своей теории, которая не оправдала бы более подробной критики текста книги.

Поэтому перейдем к вопросу о парциальных термодинамических величинах.

7.12. Парциальные величины

Если не учитывать некоторых обстоятельств, о которых речь будет впереди, можно сказать, что все термодинамические величины, имеющие характер «экстенсивности» (объем, энергия, энтропия, потенциалы), являются однородными функциями первой степени по отношению к массам компонентов системы. Это означает, что увеличение массы каждого компонента системы в n раз приводит к n -кратному увеличению объема системы, ее внутренней энергии и энтропии. Мы подразумеваем, конечно, что массы компонентов увеличиваются, во-первых, без изменения состава системы в смысле пропорционального отношения этих масс друг к другу и, во-вторых, при неизменной температуре и неизменном давлении. Только что высказанное простое положение позволяет применить к экстенсивным термодинамическим величинам теорему Эйлера, согласно которой всякая однородная функция первой степени, т. е. такая функция, которая в n раз возрастает, когда в n раз увеличивается каждый из ее аргументов, может быть представлена как сумма произведений аргументов на первые производные от функции по аргументам. Так, например, если v есть объем системы, а m_1, m_2, \dots — массы компонентов, то по теореме Эйлера

$$v = m_1 \frac{\partial v}{\partial m_1} + m_2 \frac{\partial v}{\partial m_2} + \dots$$

Производные $\partial v / \partial m_1$, $\partial v / \partial m_2$ и т. д. должны быть взяты, конечно, при тех условиях, при которых однородность функции существует, т. е. при постоянстве температуры, давления и состава системы.

В связи с широким использованием теоремы Эйлера в термодинамике введен специальный термин: производные указанного типа носят название *парциальных величин*. Так, «парциальным объемом первого компонента» является производная от объема системы по массе первого компонента, взятая при неизменных температурах, давлении и составе системы. Парциальные величины чаще всего обозначают соответствующей буквой с черточкой наверху и с индексом компонента

$$\bar{v}_1 = \left(\frac{\partial v}{\partial m_1} \right)_{p, T, \frac{m_2}{m_1}, \frac{m_3}{m_1}, \dots}$$

Очевидно, что суммарный объем системы равен сумме произведений парциальных объемов на массы компонентов:

$$v = \bar{v}_1 m_1 + \bar{v}_2 m_2 + \dots$$

Аналогичные уравнения справедливы и для других величин, имеющих характер экстенсивности, например, для энергии, энтропии, потенциалов:

$$U = \bar{U}_1 m_1 + \bar{U}_2 m_2 + \dots, \\ S = \bar{S}_1 m_1 + \bar{S}_2 m_2 + \dots \text{ и т. д.}$$

Из соотношений такого рода в особенности важным является выражение полного термодинамического потенциала через парциальные химические потенциалы. Обычно *химический потенциал* (т. е. производную от полного термодинамического потенциала Z по массе компонента, взятую при неизменных температуре, давлении и составе системы) обозначают через μ_i , но ту же