

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

величину можно было бы обозначить, аналогично предыдущему, и через \bar{Z}_i .

$$Z = \mu_1 m_1 + \mu_2 m_2 + \dots, \quad (7.33)$$

где

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial Z}{\partial m_1} \right)_{T, p, \frac{m_2}{m_1}, \frac{m_3}{m_1}, \dots}$$

Полезно обратить внимание на то, что химический потенциал, представляя собой парциальную величину функции $Z = U - TS + pv$, очевидно, не идентичен понятию парциальной свободной энергии

$$\bar{F} = \left[\frac{\partial (U - TS)}{\partial m_1} \right]_{T, p},$$

тогда как

$$\mu_1 = \left[\frac{\partial (U - TS + pv)}{\partial m_1} \right]_{T, p}.$$

Следовательно,

$$\mu_1 = \bar{F} + p\bar{v}_1, \quad (7.34)$$

т. е. химический потенциал превышает парциальную свободную энергию на величину произведения суммарного давления и парциального объема данного компонента.

7.13. К проблеме аддитивности в термодинамике

Экстенсивные термодинамические величины тогда могут считаться однородными функциями масс компонентов, когда является возможным пренебречь некоторыми усложняющими дело обстоятельствами. Эти усложняющие обстоятельства касаются важного вопроса об аддитивности термодинамических величин. Под аддитивностью мы подразумеваем свойство, заключающееся в том, что некоторая величина для системы в целом равна сумме аналогичных величин, относящихся к отдельным частям системы. Например, под аддитивностью объема воды мы подразумеваем, что объем двух стаканов воды, налитой в сосуд, вмещающий эти два стакана, равен сумме объемов воды, налитой отдельно в два стакана. Объем большой капли воды равен сумме объемов малых капель, из которых образована большая капля. Поскольку объем, энергия, энтропия и потенциалы являются аддитивными величинами, постольку их можно считать однородными функциями масс компонентов, что позволяет применять к ним теорему Эйлера и выражать их через парциальные величины.

Однако спросим себя, действительно ли термодинамические величины, перечисленные выше, являются аддитивными величинами. Если иметь в виду идеальные газы, то тогда не возникает никакого сомнения в отношении аддитивности перечисленных величин. Если мы возьмем два объема одного и того же газа при одинаковой температуре и одинаковом давлении (пусть они предварительно были разделены перегородкой) и затем объединим их (выдернув перегородку), суммарная система, имея объем, равный сумме объемов частей, будет иметь то же давление и ту же температуру, как и взятые части газа. Образование газовой смеси не влечет за собой какого бы то ни было изменения температуры или давления. Но так дело обстоит только в случае получения идеальноегазовой системы.

Для всех реальных тел аддитивность экстенсивных термодинамических величин нарушается. Действительно, представьте себе, что имеются две маленькие капли воды и мы хотим эти две капли воды соединить, при неизменной температуре и при неизменном давлении, в одну каплю, имеющую объем, в точности равный сумме объемов исходных капель. Как этот