

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

процесс осуществить? Известно, что давление насыщенных паров над жидкостью зависит от кривизны поверхности жидкости. Следовательно, давление над большой каплей не будет равно давлению над мелкими каплями. Очевидно, что если мы хотим равновесно изотермически соединить две капли в одну каплю, то процесс нужно проводить при изменяющемся давлении; давление необходимо изменять в соответствии с изменением кривизны поверхности. Если же мы сопоставим большую каплю воды с маленькими каплями при одинаковой температуре и при равном давлении, то тогда плотность воды в большой капле окажется меньше, чем плотность воды в малых каплях. Правда, это изменение плотности очень невелико, но важно, что оно существует. Мы видим, что аддитивность объемов в данном случае оказывается нарушенной.

Еще очевиднее, что существует аналогичное нарушение аддитивности энергии. В случае идеального газа не могло возникнуть сомнения в том, что смешение двух количеств газа, имеющих одинаковые температуру и давление, приводит к системе, энергия которой равна сумме энергий частей. В случае же обратимого слияния двух капель воды энергия убывает на величину энергии исчезнувшей части поверхности. Действительно, ведь для обратимого расчленения капли на части мы должны затратить некоторую работу, и, чтобы температура при этом оставалась неизменной, мы должны одновременно подвести некоторое количество тепла. Таким образом, нарушение аддитивности энергии является несомненным. Оно невелико, поэтому мы можем этим нарушением аддитивности пренебречь, когда рассматриваем обычные системы большой массы, но, обращаясь к термодинамике дисперсных систем, мы указанными обстоятельствами уже пренебрегать не можем.

Здесь следует обратить внимание на принципиальное значение факта нарушения аддитивности термодинамических величин. Мы вправе сказать, что поскольку объем, энергия, энтропия и потенциалы не аддитивны, постольку данное вещество отличается от идеального газа. Это утверждение может показаться парадоксальным, ибо отклонение от аддитивности всегда невелико. Но не следует забывать, что небольшое отклонение от аддитивности накапливается, когда мы производим дробление тела на все меньшие и меньшие части. Возьмем некоторый объем жидкости. Если бы это была не жидкость, а идеальный газ, то, разделив объем газа пополам, мы не затратили бы на это работы, так как нам не пришлось бы преодолевать сил взаимодействия двух полученных частей газа. Продолжая деление газа на все меньшие части, вплоть до отдельных молекул, мы никакой работы на этот процесс не затратили бы и могли бы сказать, что энергия газа в целом равна сумме энергий его молекул. Если же мы берем жидкость и делим ее на две части, мы неизбежно затрачиваем работу против сил поверхностного натяжения. Конечно, эта работа невелика в сравнении с суммарной энергией, но когда каждую из частей мы делим на меньшие части, мы, пропорционально росту поверхности, продолжаем затрачивать все большую работу против сил поверхностного натяжения. В итоге, если дробление довести до отдельных молекул, отклонение от аддитивности энергии в сумме даст энергию взаимодействия молекул жидкости, т. е. как раз ту величину, которая существенно отличает жидкость от идеального газа.

#### **7.14. Обоснование и анализ основного уравнения химической термодинамики**

Обратимся к основному уравнению химической термодинамики. Уравнение, о котором будет идти речь, не является каким-то новым уравнением, но представляет собой просто обобщение хорошо известного основного уравнения термодинамики. Это обобщение уже упоминалось в гл. IV, посвящен-