

РАСТВОРЫ

§ 85. Системы с различными частицами

До сих пор мы ограничивались рассмотрением тел, состоящих из одинаковых частиц. Теперь мы перейдем к исследованию систем, состоящих из различных частиц. Сюда относятся всякого рода смеси нескольких веществ; если одного из веществ в смеси значительно больше, чем других, то такую смесь называют *раствором* остальных веществ в этом преобладающем (растворителе).

Принято называть числом *независимых компонент* системы число веществ, количества которых в состоянии полного равновесия могут быть заданы произвольно. Все термодинамические величины системы в полном равновесии вполне определяются, например, значениями температуры, давления и числами частиц независимых компонент. Число независимых компонент может не совпадать с полным числом различных веществ в системе, если между этими веществами может происходить химическая реакция; если такая система находится в неполном равновесии, то для определения ее термодинамических величин необходимо, вообще говоря, задание количеств всех входящих в нее веществ.

Легко обобщить результаты § 24 на тела, состоящие из различных веществ. Прежде всего все термодинамические величины должны быть однородными функциями первого порядка по отношению ко всем аддитивным переменным — числам различных частиц и объему.

Далее, вместо понятия об одном химическом потенциале тела как производной от какого-либо из его термодинамических потенциалов по числу частиц (§ 24), появляются химические потенциалы μ_i каждой из компонент смеси — производные от термодинамического потенциала по числам частиц N_i этих компонент. Соответственно во всех формулах (24,5), (24,7—9) вместо члена μdN надо писать теперь сумму $\sum \mu_i dN_i$.

Так, выражение для дифференциала $d\Phi$ запишется в виде

$$d\Phi = -S dT + V dP + \sum_i \mu_i dN_i,$$

а химический потенциал

$$\mu_i = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N_i} \right)_{P, T} \quad (85,1)$$

Химические потенциалы выражены при этом как функции от давления, температуры и *концентраций*, т. е. отношений чисел частиц различных веществ. Последние могут входить в μ_i только в виде отношений, так как, поскольку Φ есть однородная функция первого порядка от N_i , химические потенциалы должны быть однородными функциями нулевого порядка по этим переменным.

Из того факта, что Φ есть однородная функция первого порядка относительно N_i , следует, согласно теореме Эйлера,

$$\Phi = \sum_i N_i \frac{\partial \Phi}{\partial N_i} = \sum_i \mu_i N_i, \quad (85,2)$$

что является обобщением формулы $\Phi = N\mu$.

Для потенциала Ω будем иметь теперь

$$\Omega = F - \sum \mu_i N_i$$

и отсюда опять формулу $\Omega = -PV$. Эта последняя теряет свою применимость только для тел, находящихся во внешнем поле, когда давление в разных частях тел различно.

Непосредственно обобщаются также и результаты § 25: условия равновесия системы во внешнем поле требуют постоянства вдоль системы наряду с температурой также и химических потенциалов каждой из компонент:

$$\mu_i = \text{const}. \quad (85,3)$$

Наконец, распределение Гиббса для систем, состоящих из различных частиц, приобретает вид

$$\omega_{nN_1N_2\dots} = \exp \left\{ \frac{\Omega + \sum \mu_i N_i - E_{nN_1N_2\dots}}{T} \right\}, \quad (85,4)$$

что является естественным обобщением формулы (35,2).

§ 86. Правило фаз

Рассмотрим теперь систему, состоящую из различных веществ и представляющую собой совокупность нескольких (r) соприкасающихся друг с другом фаз (каждая фаза содержит при этом, вообще говоря, все вещества).

Число независимых компонент в системе пусть будет n . Тогда каждая фаза характеризуется давлением, температурой и n хи-