

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-

где f не может быть, конечно, меньше нуля. Если число фаз равно своему максимальному возможному значению $n+2$, то $f=0$, т. е. в уравнениях (86,1) все переменные определены, и ни одной из них нельзя изменить без того, чтобы не нарушилось равновесие и не исчезла какая-нибудь из фаз.

§ 87. Слабые растворы

Мы займемся теперь (§§ 87—91) изучением термодинамических свойств слабых растворов, т. е. таких растворов, в которых число молекул растворенных веществ значительно меньше числа молекул растворителя. Рассмотрим сначала случай раствора с одним растворенным веществом; обобщение для раствора нескольких веществ можно будет произвести непосредственно.

Пусть N — число молекул растворителя в растворе, а n — число молекул растворяемого вещества. Концентрацией раствора назовем отношение $n/N=c$; согласно сделанному предположению $c \ll 1$.

Найдем выражение для термодинамического потенциала раствора. Пусть $\Phi_0(T, P, N)$ есть термодинамический потенциал чистого растворителя (в котором ничего не растворено). Согласно формуле $\Phi = N\mu$ (справедливой для чистых веществ) его можно написать в виде $\Phi_0 = N\mu_0(P, T)$, где $\mu_0(P, T)$ — химический потенциал чистого растворителя. Обозначим посредством $\alpha = \alpha(P, T, N)$ малое изменение, которое испытал бы термодинамический потенциал при введении в растворитель одной молекулы растворяемого вещества. В силу предполагаемой слабости раствора молекулы растворенного вещества в нем находятся на сравнительно больших расстояниях друг от друга, и потому их взаимодействие слабо. Пренебрегая этим взаимодействием, можно утверждать, что изменение термодинамического потенциала при введении в растворитель n молекул растворяемого вещества равно $n\alpha$. Однако в получаемом таким путем выражении $\Phi_0 + n\alpha$ еще не учтена должным образом одинаковость всех молекул растворенного вещества. Это есть выражение, которое получилось бы по формуле (31,5), если бы при вычислении статистического интеграла все частицы растворенного вещества считались отличными друг от друга. Как мы знаем (ср. (31,7)), вычисленный таким образом статистический интеграл должен в действительности еще быть поделен на $n!$ ¹⁾.

Это приводит к появлению в свободной энергии, а потому и в потенциале Φ дополнительного члена $T \ln n!$. Таким образом,

$$\Phi = N\mu_0(P, T) + n\alpha(P, T, N) + T \ln n!$$

¹⁾ Мы пренебрегаем здесь квантовыми эффектами, что для слабого раствора — как и для достаточно разреженного газа — всегда законно.