

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.

Далее, поскольку n — само по себе очень большое число, хотя и малое по сравнению с N , в последнем члене можно заменить $\ln n! = n \ln(n/e)$. Тогда

$$\Phi = N\mu_0 + n \left(\alpha + T \ln \frac{n}{e} \right) = N\mu_0 + nT \ln \left(\frac{n}{e} e^{\alpha/T} \right).$$

Учтем теперь, что Φ должно быть однородной функцией первого порядка по отношению к n и N . Для этого, очевидно, стоящая под знаком логарифма функция $\exp(\alpha/T)$ должна иметь вид $f(P, T)/N$. Таким образом,

$$\Phi = N\mu_0 + nT \ln \left[\frac{n}{eN} f(P, T) \right].$$

Вводя новую функцию от P и T : $\psi(P, T) = T \ln f(P, T)$, находим окончательно для термодинамического потенциала раствора выражение

$$\Phi = N\mu_0(P, T) + nT \ln \frac{n}{eN} + n\psi(P, T). \quad (87,1)$$

Сделанное в начале этого параграфа предположение относительно прибавления члена вида $n\alpha$ к потенциалу чистого растворителя есть в сущности не что иное, как разложение в ряд по степеням n с оставлением только первых членов. Член следующего порядка по n пропорционален n^2 , а с учетом однородности по переменным n, N должен иметь вид $n^2\beta(P, T)/2N$, где β — функция только от P и T . Таким образом, с точностью до членов второго порядка термодинамический потенциал слабого раствора имеет вид

$$\Phi = N\mu_0(P, T) + nT \ln \frac{n}{eN} + n\psi(P, T) + \frac{n^2}{2N} \beta(P, T). \quad (87,2)$$

Обобщение этого выражения на случай раствора нескольких веществ очевидно:

$$\Phi = N\mu_0 + \sum_i n_i T \ln \frac{n_i}{eN} + \sum_i n_i \psi_i + \sum_{i,k} \frac{n_i n_k}{2N} \beta_{ik}, \quad (87,3)$$

где n_i — числа молекул различных растворенных веществ.

Из (87,1) легко найти химические потенциалы для растворителя (μ) и растворенного вещества (μ') в растворе:

$$\mu = \frac{\partial \Phi}{\partial N} = \mu_0 - T \frac{n}{N} = \mu_0 - Tc, \quad (87,4)$$

$$\mu' = \frac{\partial \Phi}{\partial n} = T \ln \frac{n}{N} + \psi = T \ln c + \psi. \quad (87,5)$$