

Воспользовавшись этими соотношениями, можно преобразовать одну форму выражения полного термодинамического потенциала в другую. Подставляя (7.42) в (7.41), находим, что

$$Z = \sum_{i=1}^{i=k} \left(\mu_1^* \frac{\partial m_1^*}{\partial m_i} + \mu_2^* \frac{\partial m_2^*}{\partial m_i} + \mu_3^* \frac{\partial m_3^*}{\partial m_i} + \dots \right) m_i.$$

Это уравнение идентично уравнению (7.33), причем коэффициенты при каждой из масс независимых компонентов (выражения, заключенные в скобки) суть химические потенциалы, взятые по независимым компонентам, т. е. величины, которые мы обозначили через $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_k$:

$$\mu_1 = \mu_1^* \frac{\partial m_1^*}{\partial m_1} + \mu_2^* \frac{\partial m_2^*}{\partial m_1} + \dots, \tag{7.43}$$

$$\mu_2 = \mu_1^* \frac{\partial m_1^*}{\partial m_2} + \mu_2^* \frac{\partial m_2^*}{\partial m_2} + \dots,$$

.....

Итак, мы видим, что можно пользоваться либо системой одних только независимых компонентов, либо системой всех компонентов; всегда можно произвести пересчет от одной системы к другой.

Дополнительно к трем уже рассмотренным вопросам возникает еще четвертый вопрос: в выражении полного термодинамического потенциала, а также в уравнении для элемента химической работы должны ли мы понимать под величиной m_i массу i -го компонента по всей системе или массу этого компонента в каждой отдельной фазе системы. Иначе говоря, нужно ли в выражении $Z = \sum \mu_i m_i$ производить суммирование последовательно для всех фаз, подразумевая под m_i массу i -го компонента в первой фазе, под m_i массу того же компонента во второй фазе и т. д., или же здесь надлежит понимать под величиной m_i массу компонента системы в целом. Ниже будет доказано, что одинаково допустимы обе трактовки вопроса; в обоих случаях результат суммирования один и тот же.

Легко заметить, что равноправность обоих способов расчета здесь может иметь место только в том случае, если химические потенциалы любого, скажем, i -го компонента во всех фазах одинаковы. Поэтому разрешение упомянутого четвертого вопроса связано с необходимостью рассмотреть фазовое равновесие и доказать одну из самых важных теорем учения о фазовом равновесии, а именно теорему, что при термодинамическом равновесии химический потенциал любого компонента во всех фазах одинаков. Несмотря на то, что доказательство этой теоремы имеется во всех курсах термодинамики, воспроизведем его здесь с целью оттенить некоторые обстоятельства, которые заслуживают особого внимания.

7.15. Фазовое равновесие

Представим себе многофазную систему с каким угодно числом фаз $a^I, a^{II}, a^{III}, \dots$, которые символически изобразим прямоугольниками. При некоторых заданных значениях температуры и давления равновесие такой многофазной системы будет иметь место, когда термодинамический потенциал системы минимален. Но поскольку фиксированы значения температуры и давления (и дело не осложнено наличием внешнего электрического или магнитного поля или влиянием сил поверхностного натяжения), то термодинамическим потенциалом системы является, как известно, полный термодинамический гиббсовский потенциал Z . Следовательно, в

данном случае условием равновесия служит требование, чтобы для всякого возможного в указанной системе процесса, совместимого с постоянством температуры и давления, вариация полного термодинамического потенциала была либо больше нуля, либо равна нулю:

$$\delta Z \geq 0.$$

Следуя Гиббсу, мы должны разделить компоненты на так называемые действительные и возможные. *Под действительными компонентами Гиббс понимал такие вещества, которые присутствуют хотя бы в исчезающе малом количестве. Под возможными компонентами Гиббс подразумевал вещества, которые входят в состав некоторых фаз, но в данной фазе отсутствуют.*

Назовем некоторую (любую) фазу первой и какую-либо другую — второй фазой. Некоторый действительный компонент назовем первым компонентом. В качестве одного из возможных процессов рассмотрим такой процесс: перемещение некоторой массы первого компонента dm_1 из первой фазы во вторую. Когда такое перемещение происходит, то масса первого компонента в первой фазе (обозначим эту массу m_1') убывает на величину $dm_1' = -dm_1$, а масса того же компонента во второй фазе (обозначим эту массу m_1'') на ту же величину возрастает: $dm_2'' = dm_1$. Полный термодинамический потенциал системы изменится вследствие того, что изменяется масса первого компонента в первой фазе и его же масса во второй фазе. Суммарное изменение полного термодинамического потенциала, которое по условию равновесия должно быть больше нуля или равно нулю, выразится так:

$$\delta Z = \frac{\partial Z}{\partial m_1'} dm_1' + \frac{\partial Z}{\partial m_2''} dm_2'' \geq 0. \quad (7.44)$$

Пользуясь только что отмеченным обстоятельством, что изменения масс dm_1' и dm_2'' численно равны, но противоположны по знаку, и заменяя производные $\partial Z/\partial m_1'$, $\partial Z/\partial m_2''$ принятыми обозначениями химических потенциалов (первого компонента в первой и второй фазах) μ_1' и μ_1'' , находим, что

$$(\mu_1'' - \mu_1') dm_1 \geq 0,$$

или, учитывая, что dm_1 по определению есть величина положительная

$$\mu_1'' - \mu_1' \geq 0. \quad (7.45)$$

Поскольку первый компонент для системы в целом и, в частности, для второй фазы является действительным компонентом, т. е. хотя бы и в малом количестве, но заведомо имеется во второй фазе, то наряду с только что проанализированным процессом мы вправе рассмотреть и обратный процесс, а именно перенос массы dm_1 из второй фазы в первую.

В этом случае масса первого компонента в первой фазе возрастает на величину $dm_1' = dm_1$, а масса того же компонента во второй фазе убывает на ту же величину $dm_1'' = -dm_1$. В соответствии с этим теперь условие равновесия (7.44) приводит к соотношению

$$\mu_1' - \mu_1'' \geq 0. \quad (7.46)$$

Итак, если рассматриваемый компонент присутствует в обеих фазах, то условие равновесия приводит к зависимостям (7.45) и (7.46), которые не противоречивы только в отношении знака равенства, тогда как в отношении знака неравенства они взаимно исключают друг друга. Отбрасывая на этом основании знак неравенства, мы убеждаемся, что при термодинамическом равновесии химический потенциал любого компонента одинаков во всех фазах, для которых этот компонент является действительным компонентом (т. е. в которых этот компонент присутствует хотя бы в исче-

зающе малом количестве):

$$\begin{aligned}\mu_1' &= \mu_1'' = \mu_1''' = \dots, \\ \mu_2' &= \mu_2'' = \mu_2''' = \dots \\ &\dots \dots \dots\end{aligned}\tag{7.47}$$

Мы видим также, что изложенные соображения приводят к существенно иному выводу относительно в о з м о ж н ы х компонентов. Если, например, первый компонент присутствует только в первой фазе, а в других фазах его нет, то можно себе представить процесс переноса этого компонента из первой фазы в любую другую, что приводит к соотношению (7.45), но не представляется возможным противопоставить этому процессу обратный процесс перемещения компонента из какой-либо фазы, где нет даже следов его, в первую фазу.

В этом случае соотношение (7.45) отпадает, и поэтому мы лишаемся основания для игнорирования знака неравенства. Следовательно, единственное, что мы можем утверждать про возможный компонент, это то, что его химический потенциал в той фазе, где этот компонент присутствует, меньше или, в крайнем случае, равен химическому потенциалу того же компонента в других фазах, где при равновесии не имеется даже следов этого компонента. Иначе говоря, если для какого-либо компонента отсутствует равенство химических потенциалов в разных фазах, то при термодинамическом равновесии такой компонент сосредоточивается в той же фазе (или в тех же фазах), где его химический потенциал минимален.

Таким образом, следуя Гиббсу, мы вправе допустить существование веществ, которые при равновесии не распределены во всех фазах, а присутствуют только в некоторых фазах.

Может показаться, что сказанное противоречит известному закону распределения Нернста, согласно которому компонент, присутствующий в какой-либо фазе системы, при равновесии должен иметься, хотя бы в весьма малом количестве, и во всех остальных неизолированных фазах системы.

Не следует забывать, однако, что термодинамический вывод упомянутого закона распределения основан на использовании равенства химических потенциалов, как условия равновесия, т. е. по смыслу вывода закон распределения Нернста относится только к действительным компонентам. Поэтому ссылки на закон распределения Нернста при попытках чисто термодинамическим путем прийти к отрицанию абсолютной нерастворимости являются недоразумением. Это приходится констатировать с полной определенностью, несмотря на то, что в указанном недоразумении повинен даже такой авторитетный ученый, как М. Планк. Отрицание абсолютной нерастворимости и, следовательно, игнорирование возможных компонентов следует аргументировать не ссылками на термодинамику, а молекулярно-кинетическими представлениями.

7.16. Мольные и удельные химические потенциалы

Массу компонента можно измерять в механических единицах (граммах, жилограммах) или же в термодинамических — в молях. В связи с этим возникает вопрос: какие же именно химические потенциалы компонента в разных фазах будут при равновесии одинаковы — мольные или удельные? Чтобы ответить на этот вопрос, достаточно восстановить в памяти общий ход рассуждений, который привел нас к фундаментальной теореме о равенстве химических потенциалов при термодинамическом равновесии. Мы рассматривали виртуальный процесс — переход некоторой массы dm_1 из какой-либо фазы, которую мы назвали первой, в какую-либо другую, кото-