

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-

рую мы назвали второй фазой, и весьма существенно для хода рассуждений было то, что изменения массы рассматриваемого компонента в сопоставляемых фазах можно было считать равными по величине и противоположными по знаку:

$$dm_1' = -dm_1, \quad dm_1'' = +dm_1.$$

Но если массы m_1' , m_1'' , ... измерены не в механических единицах, а в молях, то в общем случае уже нельзя утверждать, что $dm_1'' = -dm_1'$, так как при переходе компонента через границу фаз может измениться его молекулярный вес, например молекулы компонента могут подвергнуться ассоциации или, напротив, диссоциации. Мы видим, таким образом, что фундаментальная теорема термодинамики: «при равновесии химические потенциалы любого компонента во всех фазах одинаковы» должна быть дополнена пояснением, что одинаковы удельные химические потенциалы. Что же касается химических потенциалов, отнесенных к одному молю компонента, то при равновесии они могут быть и не равны, даже более того, они заведомо не равны, если только при переходе компонента из одной фазы в другую изменяется молекулярный вес компонента.

Очевидно, что мольный потенциал больше удельного потенциала. Поэтому из равенства удельных потенциалов следует, что должны быть равны отношения мольных химических потенциалов к молекулярным весам:

$$\frac{\mu_1'_{\text{мольн}}}{M_1'} = \frac{\mu_1''_{\text{мольн}}}{M_1''}. \quad (7.48)$$

Это соотношение приводит, как будет показано ниже, к закону распределения Нернста.

7.17. Фундаментальные уравнения теории термодинамических потенциалов

Обратимся теперь к выводу некоторых дифференциальных уравнений теории потенциалов. Они выводятся весьма просто. Воспользуемся основным уравнением химической термодинамики

$$TdS = dU + pdv + \delta A_{\text{физ}} + \delta A_{\text{хим}}. \quad (7.49)$$

Здесь последние два члена представляют собой элементы работы обобщенных физических и химических сил, развиваемых системой обобщенных координат (т. е. сумму произведения этих сил на дифференциалы, причем роль обобщенных химических сил играют химические потенциалы, взятые с обратным знаком). Наряду с (7.49) используем также выражения четырех потенциалов Гиббса и, прежде всего, полного термодинамического потенциала $Z = U - TS + pv$ (7.15). Продифференцируем это выражение, считая, что все параметры могут изменяться, т. е. учитывая, что, в частности, могут изменяться температура термостата и давление, под которым проходит рассматриваемый процесс:

$$dZ = dU - TdS - SdT + pdv + vdp.$$

Если подставить сюда TdS из (7.49), то мы получаем

$$dZ = -SdT + vdp - \delta A_{\text{физ}} - \delta A_{\text{хим}}. \quad (7.50)$$

Аналогично легко получается уравнение для полного дифференциала свободной энергии $F = U - TS$ (7.14). Дифференцируя, имеем

$$dF = dU - TdS - SdT.$$