

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

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

Совмещая это с (7.49), находим

$$dF = -SdT_p - pdv - \delta A_{\text{физ}} - \delta A_{\text{хим}}. \quad (7.51)$$

Точно так же, дифференцируя третий потенциал Гиббса — энтальпию $H = U + pv$ (7.13), получаем

$$dH = dU + pdv + vdp,$$

что вместе с (7.49) дает

$$dH = TdS + vdp - \delta A_{\text{физ}} - \delta A_{\text{хим}}. \quad (7.52)$$

И наконец, для дифференциала четвертого потенциала Гиббса — внутренней энергии U (7.12) — непосредственно из (7.49) следует, что

$$dU = TdS_p - pdv - \delta A_{\text{физ}} - \delta A_{\text{хим}}. \quad (7.53)$$

Из этих четырех уравнений для полных дифференциалов потенциалов Гиббса вытекает ряд важных соотношений в частных производных. А именно легко видеть, что при неизменности состава системы (когда $m_1, m_2, \dots = \text{const}$) и при неизменности обобщенных координат ($q_1, q_2, \dots = \text{const}$)

$$\begin{aligned} -S &= \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v, & v &= \left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S, \\ -p &= \left(\frac{\partial F}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_S, & T &= \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_v. \end{aligned} \quad (7.54)$$

Кроме того, поскольку

$$\delta A_{\text{физ}} = \sum P_i dq_i \text{ и } \delta A_{\text{хим}} = - \sum \mu_i dm_i,$$

то

$$-P_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial q_i}\right)_{T, p} = \left(\frac{\partial F}{\partial q_i}\right)_{T, v} = \left(\frac{\partial H}{\partial q_i}\right)_{S, p} = \left(\frac{\partial U}{\partial q_i}\right)_{S, v} \quad (7.55)$$

и

$$\mu_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial m_i}\right)_{T, p} = \left(\frac{\partial F}{\partial m_i}\right)_{T, v} = \left(\frac{\partial H}{\partial m_i}\right)_{S, p} = \left(\frac{\partial U}{\partial m_i}\right)_{S, v}. \quad (7.56)$$

Здесь, конечно, имеется в виду, что все производные в соотношениях (7.55) и (7.56) берутся при неизменности q_1, q_2, \dots и m_1, m_2, \dots , кроме, понятно, той из этих величин, по которой проводится дифференцирование.

Итак, мы видим, что химический потенциал может быть определен как производная от любого из четырех потенциалов Гиббса по массе компонента; но производная эта берется для Z при неизменности T и p , для F — при неизменности T и v и т. д.

Здесь следует обратить внимание на то, что в соотношениях (7.56) только первая из четырех производных совпадает с определением парциальной величины. Именно этой производной от Z по m_i при T и p постоянных наиболее естественно определяется химический потенциал μ_i . Хотя по (7.56) ту же величину μ_i можно рассматривать как производную по массе m_i от свободной энергии, но химический потенциал μ_i не равен парциальной свободной энергии \bar{F}_i (об этом уже говорилось выше, в связи с формулой (7.34)).

Только для Z мы имеем $Z = \sum \mu_i m_i$ (7.33), тогда как

$$F = -pv + \sum \mu_i m_i,$$

$$H = TS + \sum \mu_i m_i,$$

$$U = TS - pv + \sum \mu_i m_i.$$