

7.18. Мольнодолевые химические потенциалы

Приведенные выше простые соотношения были выведены для наиболее важного случая, когда элементарная химическая работа представлена через химические потенциалы и массы компонентов

$$-\delta A_{\text{хим}} = \sum \mu_i dm_i. \quad (7.57)$$

Наряду с указанным выражением химической работы нередко применяют два других выражения $\delta A_{\text{хим}}$, когда в качестве аргументов введены не массы компонентов, а или мольные доли, или концентрации. Такая замена обычно не вызывается необходимостью, она не создает каких-либо особых удобств и в сущности только усложняет формулы химической термодинамики. Практика показала, что большинство ошибок в расчетах косвенно сопряжено с заменой масс компонентов мольными долями или концентрациями. К сожалению, это обстоятельство недооценивают, и сейчас в научной литературе мольными долями и концентрациями пользуются, пожалуй, даже чаще, чем массами компонентов. Объясняется это тем, что если суммарная масса системы остается неизменной, то при использовании мольных долей число аргументов сокращается на единицу. Кстати сказать, именно замена масс компонентов мольными долями повинна в возникновении иллюзии, будто химическая термодинамика в своей классической форме ограничена «закрытыми системами», т. е. системами, в которых устранена возможность обмена массы компонентов со средой. Вместе с тем наиболее ценные утверждения Гиббса были сформулированы им как раз для «открытых систем», где применение мольных долей взамен масс уже ничем не оправдано. Так или иначе, но предпочтение, которое многие авторы оказывают мольным долям, обязывает и нас уделить им некоторое внимание.

Пусть m_i означает число молей i -го компонента, а $m = m_1 + m_2 + \dots + m_n$ — общее число молей в системе из n компонентов. Под мольной долей (которую обозначают, следуя Льюису, через N_i или же, по Констамму, последними буквами алфавита) понимают отношение

$$N_i = \frac{m_i}{m}, \quad \text{так что} \quad \sum_{i=1}^n N_i = 1. \quad (7.58)$$

Таким образом, если система состоит из n компонентов, то только для $(n - 1)$ компонентов мольные доли являются независимыми величинами, тогда как мольная доля n -го компонента и ее дифференциал определяются соотношениями

$$N_n = 1 - \sum_{i=1}^{n-1} N_i, \quad dN_n = - \sum_{i=1}^{n-1} dN_i. \quad (7.59)$$

В этом случае n -й независимой переменной является полная масса системы m , выраженная в молях.

Допустим, что при каком-либо процессе остаются постоянными мольные доли $(n - 1)$ компонента; это означает, что остается также постоянной величиной и мольная доля n -го компонента, т. е. остается неизменным состав системы; но может изменяться (если система «открытая») суммарная мольная масса m системы.

Если в два раза увеличить массу всех компонентов, то в два раза возрастет и суммарная масса системы, а, стало быть, мольные доли N_1, N_2, \dots останутся неизменными; состав системы не изменится, только масса ее возрастет в два раза. В соответствии с этим полный термодинамический потенциал Z , представляющий собой однородную функцию масс компонентов, не является, конечно, однородной функцией мольных долей, но когда по-

тенциал Z представлен как функция мольных долей и суммарной массы системы, то однородность Z относительно массы системы m сохраняется. Поэтому на основе теоремы Эйлера

$$Z = m \left(\frac{\partial Z}{\partial m} \right)_{T, p, N_i} \quad (7.60)$$

Из определения мольной доли следует, что

$$dm_i = m dN_i + N_i dm. \quad (7.61)$$

Подставляя это в (7.57), получаем

$$-\delta A_{\text{хим}} = m \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i + dm \sum_{i=1}^n \mu_i N_i. \quad (7.62)$$

Если в качестве независимых переменных рассматривать первые $(n - 1)$ мольные доли, то последние члены в суммах, которые входят в (7.62), можно заменить, пользуясь соотношениями (7.59). А именно

$$\begin{aligned} \mu_n dN_n &= - \mu_n \sum_{i=1}^{n-1} dN_i, \\ \mu_n N_n &= \mu_n \left(1 - \sum_{i=1}^{n-1} N_i \right). \end{aligned}$$

Таким образом,

$$-\delta A_{\text{хим}} = m \sum_{i=1}^{n-1} (\mu_i - \mu_n) dN_i + dm \mu_n + dm \sum_{i=1}^{n-1} (\mu_i - \mu_n) N_i. \quad (7.63)$$

Это выражение для элемента химической работы, как и (7.62), нельзя признать вполне последовательным: хотя здесь и введены мольные доли, но наряду с ними фигурируют химические потенциалы, а не мольнодолевые $(\partial Z / \partial N_i)_{p, T, \dots}$.

Чтобы установить связь между мольными и мольнодолевыми химическими потенциалами, обратимся к выражению для Z , которое, аналогично предыдущему, можно переписать следующим образом

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{i=1}^n \mu_i m_i = m \sum_{i=1}^n \mu_i \frac{m_i}{m} = m \left(\sum_{i=1}^{n-1} \mu_i N_i + \mu_n N_n \right) = \\ &= m \left(\sum_{i=1}^{n-1} \mu_i N_i + \mu_n - \mu_n \sum_{i=1}^{n-1} N_i \right), \end{aligned}$$

т. е.

$$Z = m \left[\mu_n + \sum_{i=1}^{n-1} (\mu_i - \mu_n) N_i \right]. \quad (7.64)$$

Продифференцируем это выражение при постоянных T и p , при неизменности общей массы системы m , которую будем считать произвольно большой, и при неизменности всех мольных долей, кроме бесконечно малого изменения одной из них N_i , т. е. при условиях, когда вследствие неизменности состояния и практически состава системы можно считать неизменными и ее химические потенциалы μ_i . Это приводит к соотношению, выражающему связь мольно долевого химического потенциала с мольным, а стало быть,

и с удельным химическим потенциалом:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial N_i}\right)_{T, p, N_{j \neq i}} = m(\mu_i - \mu_n). \quad (7.65)$$

Подставляя это в первый член (7.63) и заменяя два других члена (7.63) через (7.64) и (7.60), получаем выражение элемента химической работы в мольных долях и в мольнодолевых потенциалах

$$-\delta A_{\text{хим}} = \sum_{i=1}^{n-1} \left(\frac{\partial Z}{\partial N_i}\right)_{T, p, N_{j \neq i}} dN_i + \left(\frac{\partial Z}{\partial m}\right)_{T, p, N_i} dm. \quad (7.66)$$

Если из экспериментальных данных или из молекулярно-кинетических расчетов установлена величина мольнодолевых потенциалов, то спрашивается, как по этим величинам вычислить обычные мольные (или же удельные) химические потенциалы μ_i ? Ответ на этот вопрос дается двумя помещенными ниже формулами, из которых первая — для потенциала n -го компонента—представляет собою формулу (7.64) при учете (7.65), а вторая получается подстановкой μ_n в (7.64):

$$m\mu_n = Z - \sum_{i=1}^{n-1} \left(\frac{\partial Z}{\partial N_i}\right)_{T, p, N_{j \neq i}} N_i, \quad (7.67)$$

$$m\mu_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial N_i}\right)_{T, p, N_{j \neq i}} + Z - \sum_{i=1}^{n-1} \left(\frac{\partial Z}{\partial N_i}\right)_{T, p, N_{j \neq i}}.$$

Эти довольно громоздкие формулы являются в сущности обычным преобразованием производных $\partial Z/\partial m$ к другим переменным¹.

7.19. О замене масс компонентов объемными концентрациями

В фундаментальных уравнениях термодинамики массы компонентов m_i могут быть заменены также объемными концентрациями $c_i = m_i/v$ в граммах на литр или в молях на литр. В этом случае вместо (7.61)

$$dm_i = d(c_i v) = vdc_i + c_i dv, \quad (7.68)$$

¹ А именно, чтобы получить (7.67), можно было бы просто исходить из выражения (в котором индексы p и $T = \text{const}$ не написаны, но подразумеваются)

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial Z}{\partial m_1}\right)_{m_2, m_3, \dots} dm_1 &= \left(\frac{\partial Z}{\partial N_1}\right)_{N_2, N_3, \dots, m} dN_1 + \dots \\ &\dots + \left(\frac{\partial Z}{\partial N_{n-1}}\right)_{N_1, N_2, \dots, m} dN_{n-1} + \left(\frac{\partial Z}{\partial m}\right)_{N_i} dm. \end{aligned}$$

Разделим все члены на dm_1 и учтем, что при неизменности m_2, m_3, \dots мольные доли $N_i = m_i/m$ изменяются вследствие изменения знаменателя на $dm = dm_1$ и что поэтому, в согласии с (7.61),

$$\frac{dN_1}{dm_1} = \frac{1 - N_1}{m}, \quad \frac{dN_2}{dm_1} = -\frac{N_2}{m} \text{ и т. д.,}$$

тогда как $dm/dm_1 = 1$. Если после указанных подстановок мы заменим еще $(\partial Z/\partial m)_N$ через Z/m по (7.60) и умножим все члены уравнения на m , то это сразу даст формулу (7.67) для $m\mu_i$.